

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)
Кафедра молекулярной спектроскопии
Направление «Физика»



Исследование спектров ЯМР водородно-связанных
самоассоциатов фосфиновых кислот в апротонных
полярных растворах

Бакалаврская работа студента 4 курса

Костина Михаила Александровича

Научный руководитель:
к. ф.-м. н., доцент
Толстой Пётр Михайлович

Рецензент:
к. х. н.
Гиндин Владимир Александрович

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

Введение.....	3
Постановка задачи	5
Экспериментальная часть.....	7
Приготовление образцов.....	7
Спектры ^1H и ^{31}P ЯМР.....	10
Квантово-механические расчеты	11
Результаты и обсуждения	13
Спектры ^1H и ^{31}P ЯМР самоассоциатов фосфиновых кислот.....	13
H/D изотопный эффект на спектрах ^1H ЯМР самоассоциатов кислот $\text{R}_2\text{POO}(\text{H/D})$	24
Спектры ^1H и ^{31}P ЯМР комплексов кислот R_2POOH с кислотой Льюиса SbCl_5	29
Квантово-механические расчеты комплексов кислот H_2POOH и $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ с SbCl_5	37
Зависимость химического сдвига фосфора H_3PO от энергии комплекса $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{A}$	42
Выводы.....	47
Приложение.....	48
Список литературы	53

Введение

Молекулы, обладающие протонодонорными и протоноакцепторными группами способны образовывать самоассоциаты, связанные водородными связями [1]. Примерами такого типа ассоциации могут служить жидкая вода, двойная спираль ДНК, во многих случаях третичная и четвертичная структура молекул белков. Многие низкомолекулярные органические соединения, содержащие протонодонорные и протоноакцепторные группы, тоже образуют самоассоциаты: пиразолы [2], амидины [3, 4, 5], карбоновые кислоты [6, 7, 8, 9].

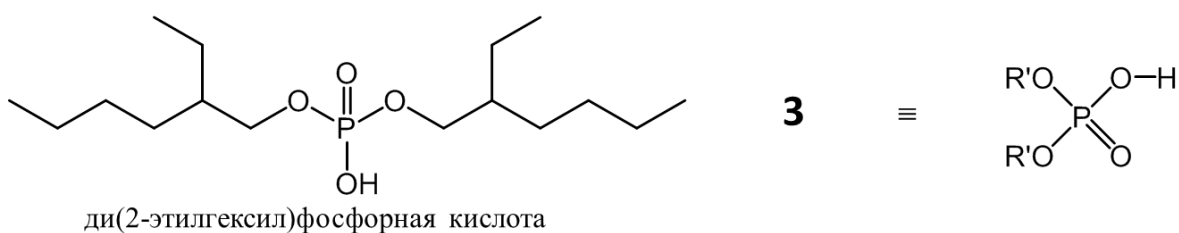
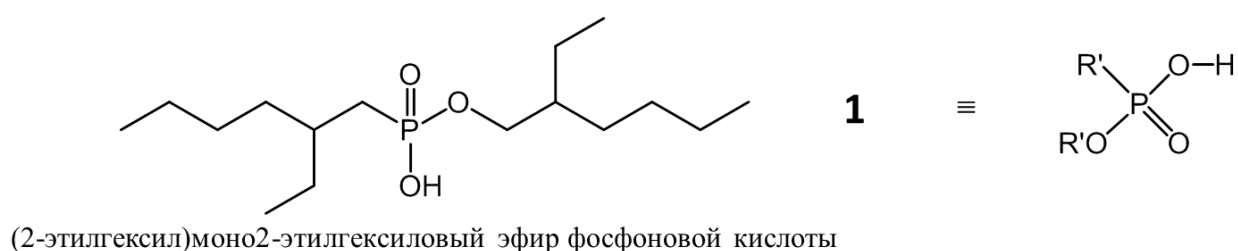
Одним из примеров молекул, способных образовывать самоассоциаты, могут служить фосфиновые кислоты с общей формулой $RR'POOH$. Ранее методами ИК-спектроскопии изучалась самоассоциация некоторых фосфиновых кислот. В работе [10] было показано, что кислоты $(CH_3)_2POOH$ и $(CH_2Cl)_2POOH$ в газовой фазе образует димеры с высокой прочностью водородной связи в комплексе (от 10 до 25 ккал/моль, в пересчете на одну связь). А в работе [11] установлено значение энергии водородной связи (25 ккал/моль, в пересчете на одну связь) в димерах кислоты $(C_6H_5)_2POOH$ в газовой фазе. В кристаллах фосфиновые кислоты могут образовывать как циклические димеры, так и бесконечные цепи, при этом кислоты с заместителями малого размера образуют преимущественно цепи [12], а с заместителями большого размера – циклические димеры [13]. В работе [14] по данным жидкостной низкотемпературной спектроскопии 1H и ^{31}P ЯМР было показано, что в растворах фосфиновой кислоты $(CH_3)_2POOH$ в смеси дейтерированных фреонов CDF_3/CDF_2Cl образуются циклические димеры и тримеры. Стехиометрия комплексов была установлена по числу вицинальных H/D изотопных эффектов. В целом, структура самоассоциатов фосфиновых кислот в полярных апротонных растворах изучена мало.

Спектроскопия ^{31}P ЯМР – потенциально один из наиболее информативных методов для изучения фосфиновых кислот в силу следующих свойств фосфора:

100% естественное содержание изотопа ^{31}P , высокое гиромагнитное отношение ядра атома фосфора, близость к протонодонорному и протоноакцепторному атомам кислорода (в случае комплексов фосфиновых кислот и фосфиноксидов), широкий диапазон химических сдвигов (около 2000 м.д.) [15, 16, 17, 18]. Поэтому одна из главных задач данной работы заключалась в оценке возможности использования химического сдвига фосфора как маркера (зонда) для описания геометрии и свойств других водородных связей.

Постановка задачи

Основным объектом исследования были выбраны кислоты **1**, **2**, **3**, структуры которых схематически изображены ниже (для удобства, в тексте все три кислоты будут называться фосфиновыми). Предварительные ^1H и ^{31}P ЯМР измерения, проведенные нами при подготовке к постановке задачи, показали, что в растворах кислот **1**, **2**, **3** в CDCl_3 происходит самоассоциация, однако, модель равновесия между мономерами и циклическими димерами плохо описывает полученные концентрационные зависимости (см. Приложение).



Основные задачи работы:

1. Исследовать методами жидкостной спектроскопии ^1H и ^{31}P ЯМР самоассоциаты фосфиновых кислот в полярных апротонных растворителях: CD_2Cl_2 и смеси дейтерированных фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при низких температурах.

2. Стабилизировать мономеры фосфиновых кислот, синтезировав их комплексы с SbCl_5 , и проанализировать спектры ^1H и ^{31}P ЯМР этих комплексов.
3. Провести квантово-механические расчеты структуры и стабильности комплексов мономеров модельных фосфиновых кислот H_2POOH и $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ с SbCl_5 .
4. Исследовать зависимость химического сдвига фосфора молекулы H_3PO от энергии водородной связи комплекса типа $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{A}$ (где $\text{H}-\text{A}$ – различные доноры протона) для оценки возможности использования $\delta^{31}\text{P}$ как меры прочности водородной связи.

Экспериментальная часть

Кислоты **1**, **2** и **3** были предоставлены П.Б. Давидовичем (лаборатория молекулярной фармакологии Санкт-Петербургский технологический институт) и использовались без очистки. Кислоты **4** и **5**, хлорид сурьмы (V), дихлорметан-D (99.5% D), метанол-D (99.8% D) были куплены в компании Sigma Aldrich (USA) и использовались без дополнительной очистки. Образцы помещались в толстостенные ампулы ЯМР, которые снабжены герметичным тефлоновым клапаном, приспособленным для подсоединения к вакуумной линии, изготовитель ампул – фирма Wilmad. Смесь фреонов синтезировалась в РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования» СПбГУ. Для приготовления растворов использовались дозаторы Эппендорфа объемом 10–100 мкл и 100–1000 мкл.

Приготовление образцов

Растворы фосфиновых кислот в CD_2Cl_2

Для кислот **1**, **2**, **3** были приготовлены три образца одинаковой концентрации 0.005 моль/л. Для повышения точности значения концентрации кислоты в растворе для каждого образца сначала был приготовлен раствор кислоты в CD_2Cl_2 (Раствор 1), потом определенное количество этого раствора помещалось в толстостенную ампулу, куда затем добавлялся CD_2Cl_2 (Раствор 2). Значения объемов кислот и растворителя, которые были использованы для приготовления растворов (Раствор 1, Раствор 2) представлены в Табл. 1.1.

Обозначение кислоты	Раствор 1		Раствор 2	
	Объем кислоты, мкл	Объем CD_2Cl_2 , мкл	Объем раствора 1, мкл	Объем CD_2Cl_2 , мкл
1	11.6	90.0	24.8	300.0
2	11.6	90.0	24.8	300.0
3	11.6	88.4	24.8	300.0

Табл. 1.1. Значения объемов кислот и растворителя, использованных для приготовления вспомогательных растворов (Раствор 1) и образцов (Раствор 2) для измерения спектров ЯМР.

Растворы фосфиновых кислот в $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$

Для исследований в качестве одного из растворителей была выбрана смесь фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$, что позволило получить спектры ^1H и ^{31}P ЯМР при низких температурах: кислоты в образцах вымерзали, как правило, при температуре 120 К, до достижения температуры замерзания растворителя (порядка 90–100 К).

При комнатной температуре фреоны являются газами, поэтому хранятся в стальном баллоне, под высоким давлением.

Для приготовления образцов использовалась высоковакуумная линия (рабочий объем откачивался насосом до значения 10^{-9} бар). После откачки, открывался клапан стального баллона, в котором хранится фреон, до тех пор, пока давление в системе не достигало значения 0.4–0.6 атмосфер. С помощью жидкого азота фреон конденсировался в колбе с активированным Al_2O_3 , чтобы очистить фреон от следов воды и не допустить её попадания в образцы. К установке подсоединялась ампула с подготовленным предварительно раствором, который был заморожен с помощью сосуда Дьюара с жидким азотом, воздух из ампулы откачивался. Сосуд Дьюара с жидким азотом, с помощью которого был сконденсирован фреон в колбу, заменялся на сосуд, содержащий холодную баню из этилового спирта. Фреон при этом медленно испаряется из колбы, а температура бани поддерживается с помощью жидкого азота. Затем ампула с раствором частично погружалась в жидкий азот. Происходила конденсация

фреона на стенках ампулы. После накопления необходимого количества фреона, клапан ампулы плотно закрывался, ампула отсоединялась от вакуумной установки. Объем готового образца составлял примерно 0.3 мкл. Оставшийся в системе фреон конденсировался обратно в стальной баллон для длительного хранения.

Объемы потраченных кислот и растворителей для приготовления раствора до момента добавления фреона указаны в Табл. 1.2.

Обозначение кислоты	Раствор 1		Объем раствора в ампуле
	Объем кислоты, мкл	Объем CD_2Cl_2 , мкл	
1	11.7	200	10.2
2	11.7	200	10.2
3	11.7	200	10.2

Табл. 1.2. Объемы использованных кислот и растворителей для приготовления образцов.

Приготовление растворов комплексов фосфиновых кислот с $SbCl_5$.

В качестве растворителя в образцах, содержащих комплексы $SbCl_5$ с фосфиновыми кислотами **1**, **2**, **3**, использовалась смесь дейтерированных фреонов CDF_3/CDF_2Cl , а для комплексов с кислотами **4** и **5** – дихлорметан CD_2Cl_2 . В каждом растворе концентрация $SbCl_5$ как минимум вдвое превышала концентрацию кислоты.

Для всех образцов добавление в Раствор 1 $SbCl_5$ осуществлялось с помощью дозатора Эппендорфа, сразу после этого часть раствора переносилась в ампулу, которая немедленно закрывалась тефлоновым клапаном и погружалась в жидкий азот до (если в качестве растворителя используется смесь фреонов) или после (если растворителем является CD_2Cl_2) того, как был добавлен растворитель, и хранилась при температуре 77 К вплоть до регистрации спектров. Объемы кислот, $SbCl_5$ и растворителей, использованных для приготовления растворов комплексов $SbCl_5$ с кислотами **1**, **2**, **3** указаны в Табл. 1.3, а с кислотами **4** и **5** в Табл. 1.4.

Обозначение кислоты	Раствор 1			Объем раствора 1 в ампуле, мкл
	Объем кислоты, мкл	Объем SbCl ₅ , мкл	Объем CD ₂ Cl ₂ , мкл	
1	15	12	500	24.7
2	15	12	500	24.7
3	14	12	500	24.7

Табл. 1.3. Объемы использованных кислот **1, 2, 3**, SbCl₅ и растворителей для приготовления образцов.

Обозначение кислоты	Раствор 1			Раствор 2	
	Объем кислоты, г	Объем SbCl ₅ , мкл	Объем CD ₂ Cl ₂ , мкл	Объем раствора 1 в ампуле, мкл	Объем CD ₂ Cl ₂ , мкл
4	0.012	12	200	20.5	316
5	0.151	12	200	20.5	316

Табл. 1.4. Объемы использованных кислот **4, 5**, SbCl₅ и растворителей для приготовления образцов.

Спектры ¹H и ³¹P ЯМР

¹H и ³¹P спектры ЯМР были измерены на спектрометре Bruker Avance III 500 с рабочей частотой 500.13 МГц на ядрах ¹H и 202.46 МГц на ядрах ³¹P. Количество накоплений для каждого спектра составило 128 (для ¹H) и 30 (для ³¹P). Использовалась длительность возбуждающего импульса 12 и 14 микросекунд для ¹H и ³¹P, соответственно. Релаксационная задержка составила 1 с (¹H) и 2 с (³¹P). Шкала химических сдвигов была откалибрована с использованием сигналов остаточных протонов молекул растворителей (CD₂Cl₂, CDF₃/CDF₂Cl) и затем переконвертирована в шкалу тетраметилсилана (TMS) для спектров ¹H ЯМР и в шкалу H₃PO₄ для спектров ³¹P ЯМР. Спектры обрабатывались в программах TopSpin 3.2 и MestreNova 9.0.

Квантово-механические расчеты

Квантово-механические расчёты были выполнены с использованием программного пакета Gaussian 09 D.01 [19] на кластере Т-Платформы в РЦ «Вычислительный центр СПбГУ», было выделено 32 Гб оперативной памяти. Для визуализации результатов расчётов использовалась программа GaussView 5.0.9.

Расчёты проводились по методу функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP [20, 21, ²²], который часто используется для расчёта параметров ЯМР и оптимальной геометрии комплексов с водородной связью [23]. Расчёт изотропных констант экранирования выполнялся по методу GIAO. Перевод констант экранирования в химические сдвиги проводился с помощью дополнительно рассчитанных констант экранирования молекул тетраметилсилана (для ¹H) и H₃PO (для ³¹P).

Расчеты комплексов H₃PO с различными донорами протона

Для поиска оптимальной геометрии и спектральных параметров комплексов H₃PO с различными донорами протона (H-A) был выбран базисный набор 6-311++G(d,p). Вычисления энергии водородной связи в комплексе были проведены с учетом ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE). Для учета этой ошибки значение энергии водородной связи E в комплексе рассчитывалось по формуле:

$$E = - [E_{\text{def}}(\text{H}_3\text{PO}) + E_{\text{def}}(\text{H-A}) + E_{\text{int}}(\text{H}_3\text{P=O}\cdots\text{H-A})],$$

где $E_{\text{def}}(\text{X}) = [E_{\text{comp}}(\text{X}) - E_{\text{mon}}(\text{X})]$ – энергия деформации некоторой молекулы X, численно равная разности энергии молекулы X в той геометрии, которую она имеет в комплексе $E_{\text{comp}}(\text{X})$ и энергии свободной молекулы X в её полностью оптимизированной геометрии $E_{\text{mon}}(\text{X})$, причем энергии $E_{\text{comp}}(\text{X})$ и $E_{\text{mon}}(\text{X})$ рассчитываются в собственном базисном наборе этой молекулы;

$E_{\text{int}}(\text{H}_3\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{A}) = [E_{\text{comp}}(\text{H}_3\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{A}) - E_{\text{comp}}(\text{H}_3\text{P}=\text{O}) - E_{\text{comp}}(\text{H}-\text{A})]$ – т.н. энергия взаимодействия H_3PO и $\text{H}-\text{A}$, где $E_{\text{comp}}(\text{H}_3\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{A})$ – энергия комплекса; $E_{\text{comp}}(\text{H}_3\text{P}=\text{O})$ и $E_{\text{comp}}(\text{H}-\text{A})$ – энергии фрагментов комплекса H_3PO и $\text{H}-\text{A}$, соответственно, в той геометрии, которую они имеют в комплексе. Значения последних трех энергий рассчитывается в базисном наборе всего комплекса.

Расчеты комплексов кислот H_2POOH и $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ с SbCl_5

Для этой серии расчетов был выбран базисный набор Def2-TZVP, с помощью которого можно проводить расчеты оптимальной геометрии структур, содержащих химические элементы от H до Fr. Геометрия переходного состояния рассчитывалась с помощью метода QST2, в котором на основе заданных структур начального и конечного состояний находится седловая точка на координате реакции перехода из начального в конечное состояние.

Результаты и обсуждения

Спектры ^1H и ^{31}P ЯМР самоассоциатов фосфиновых кислот

Для растворов фосфиновых кислот **1**, **2**, **3** в CD_2Cl_2 были получены температурные зависимости спектров ^1H и ^{31}P ЯМР в интервале температур от 170 К до 210 К с шагом 10 К. Во всех трех случаях концентрация кислоты в растворе составила $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Полученные спектры показаны на Рис. 2.1 для кислоты **1**, на Рис. 2.2 – для кислоты **2**, на Рис. 2.3 – для кислоты **3**.

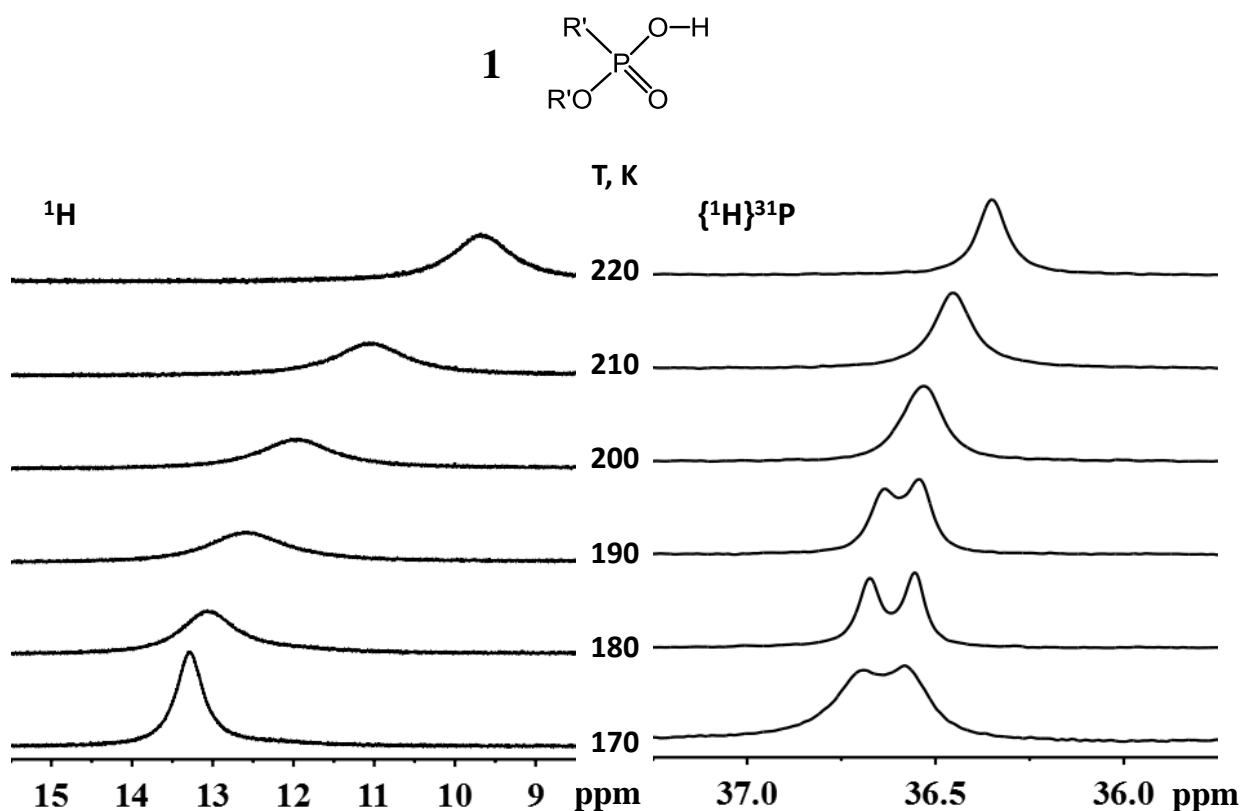


Рис. 2.1. Низкопольные части ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектров ЯМР образца, содержащего раствор кислоты $\text{R}'\text{O}(\text{R}')\text{POOH}$ (**1**) в CD_2Cl_2 при концентрации 0.005 моль/л. Температуры T , при которых регистрировался спектр образца, указаны в средней части рисунка.

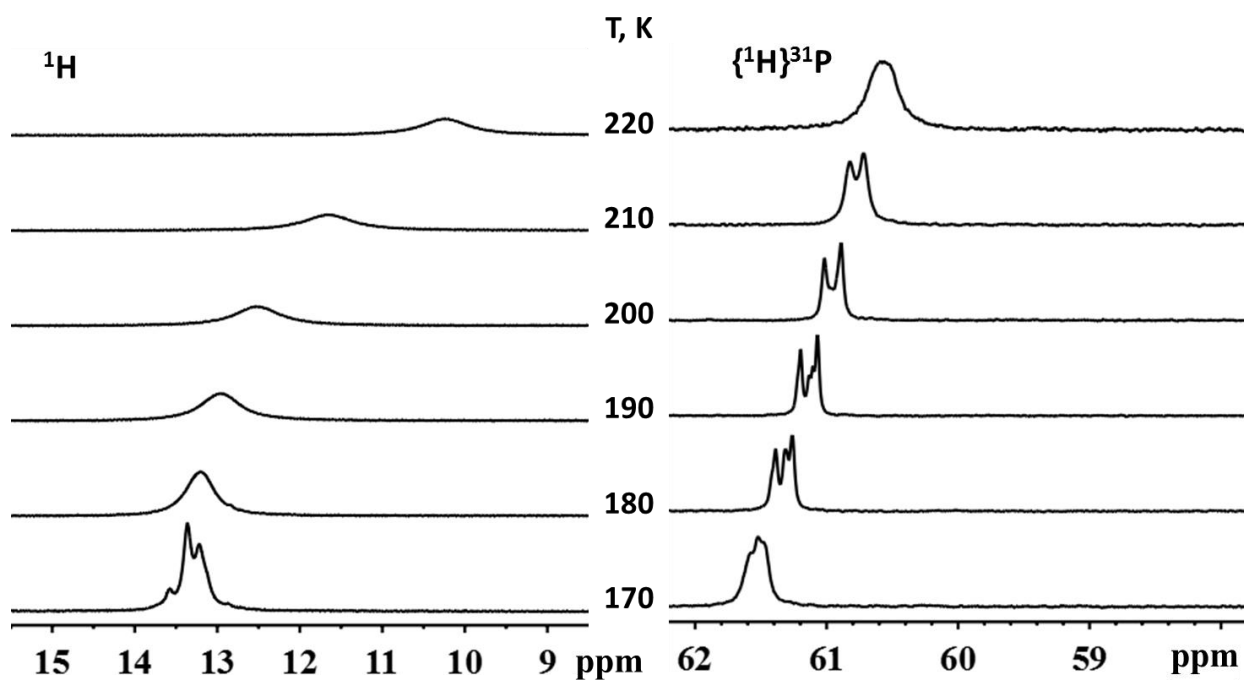
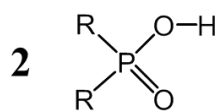


Рис. 2.2. Низкопольные части ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектров ЯМР образцов, содержащих раствор кислоты R_2POOH (**2**) в CD_2Cl_2 при концентрации 0.005 моль/л. Температуры T , при которых регистрировался спектр образца, указаны в средней части рисунка.

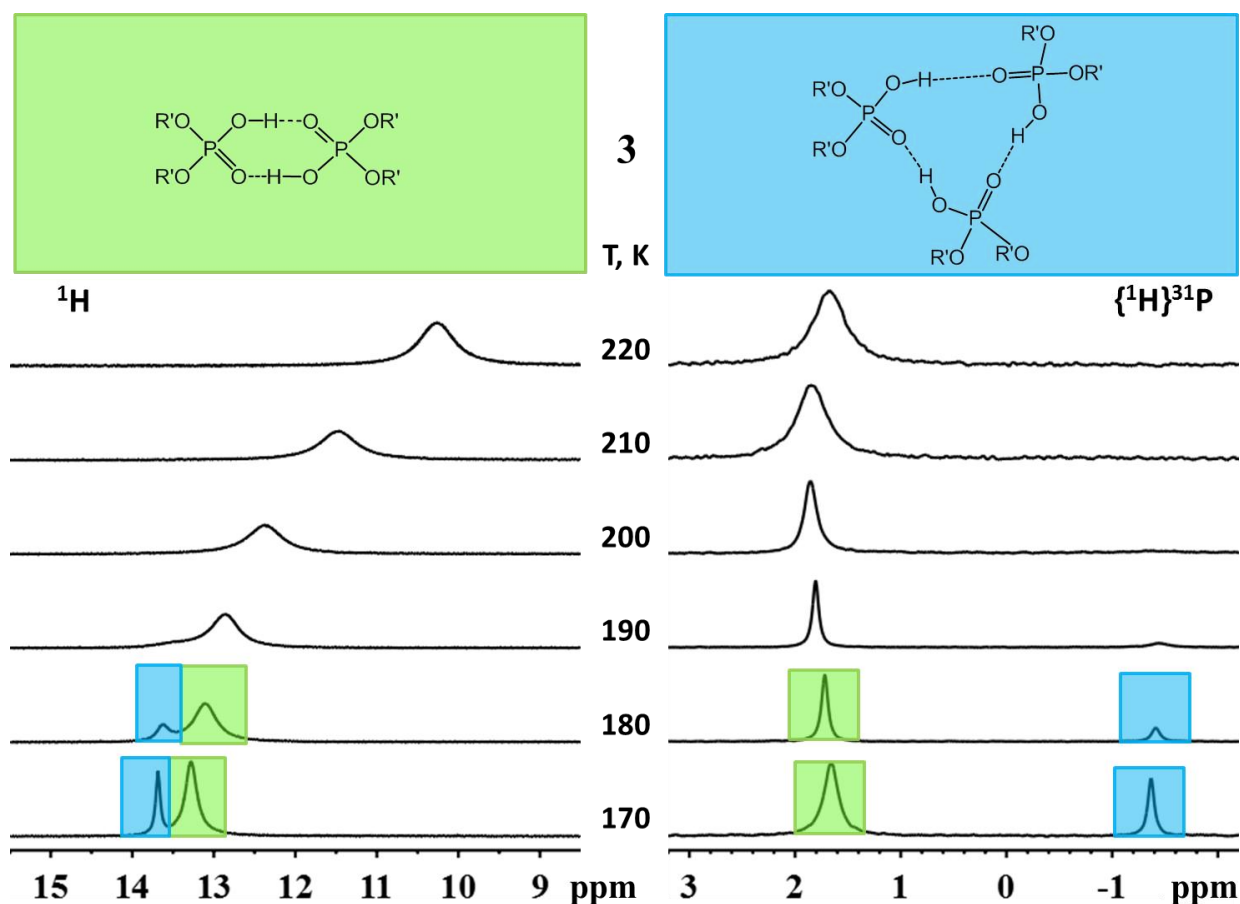


Рис. 2.3. Низкопольные части ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектров ЯМР образцов, содержащих раствор кислоты $(\text{R}'\text{O})_2\text{POOH}$ (**3**) в CD_2Cl_2 при концентрации 0.005 моль/л. Температуры T , при которых регистрировался спектр образца, указаны в средней части рисунка. Отнесение сигналов к различным циклическим самоассоциатам обсуждается в тексте.

Из температурных зависимостей, представленных на Рис. 2.1–2.3 видно, что для всех трех кислот при понижении температуры химический сдвиг сигнала протонов OH групп смещается на несколько миллионных долей в слабое поле (примерно до 14 м.д.). Сигнал протонов OH группы кислоты является усредненным сигналом от протонов OH групп всех форм кислоты в растворе. Сдвиг сигнала в низкое поле означает сдвиг равновесия в сторону самоассоциатов кислот, доля которых в растворе с понижением температуры увеличивается. Сигнал протонов групп OH на спектрах ^1H ЯМР кислот с понижением температуры становится более узким и, в случае кислот **2** и **3** при температуре 170–180 К расщепляется на несколько сигналов. Также

расщепления сигналов видны в спектрах ^{31}P ЯМР для всех трех кислот. Причины этих расщеплений будут обсуждаться ниже.

Для изучения самоассоциатов фосфиновых кислот при более низких температурах были приготовлены образцы, содержащие растворы кислот **1**, **2**, **3** в смеси фреонов $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$. Для каждого образца получены температурные зависимости спектров ^1H и ^{31}P ЯМР в интервале температур от 120 К до 260 К с шагом 20 К. Концентрация кислот в растворах составила 10^{-3} моль/л. Полученные спектры показаны на Рис. 2.4 для кислоты **1**, на Рис. 2.5 – для кислоты **2**, на Рис. 2.6 – для кислоты **3**.

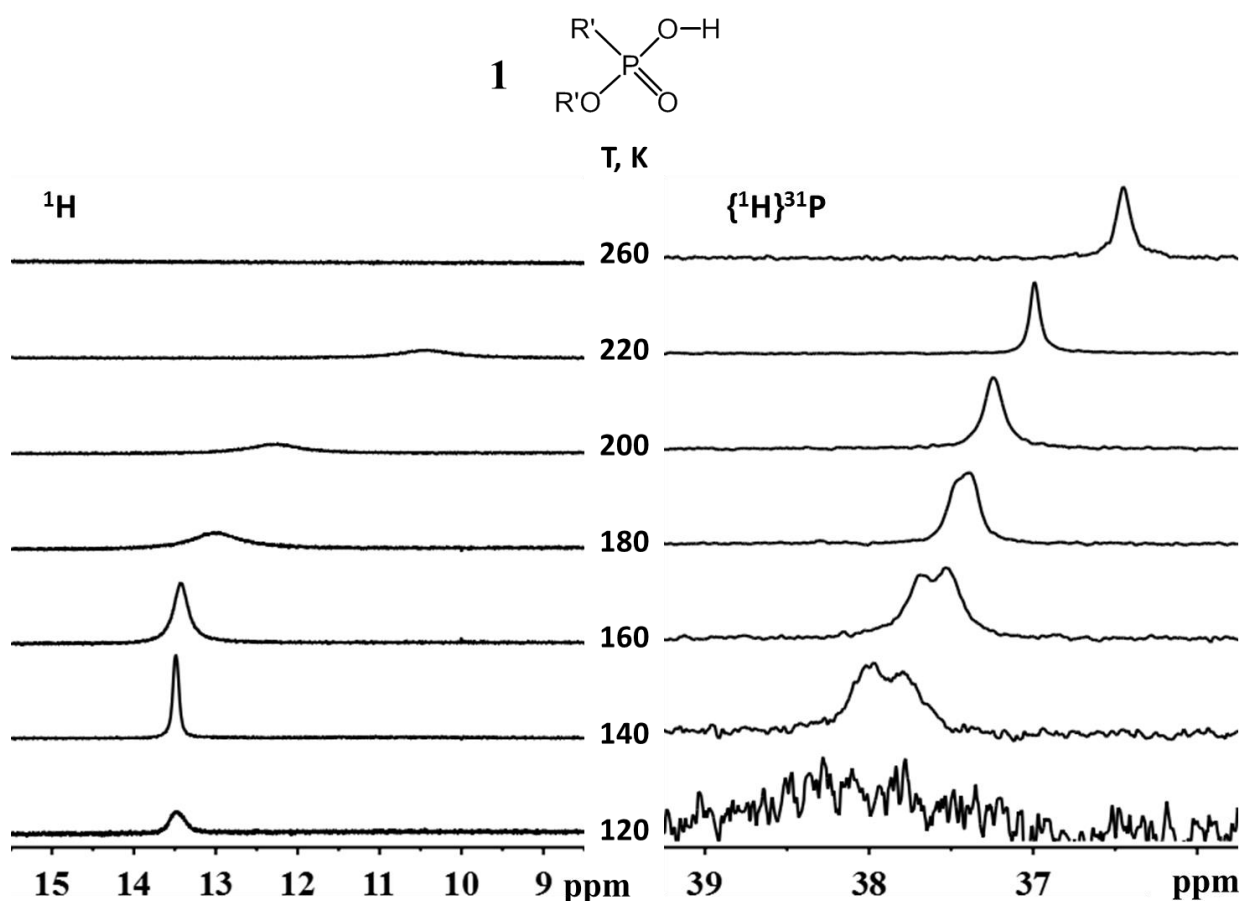


Рис. 2.4. Низкопольные части ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектров ЯМР образцов, содержащих раствор кислоты $\text{R}'\text{O}(\text{R}')\text{POOH}$ (**1**) в $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при концентрации 0.001 моль/л. Температуры T, при которых регистрировался спектр образца, указаны в средней части рисунка. При 120 К происходит вымерзание кислоты **1** из раствора.

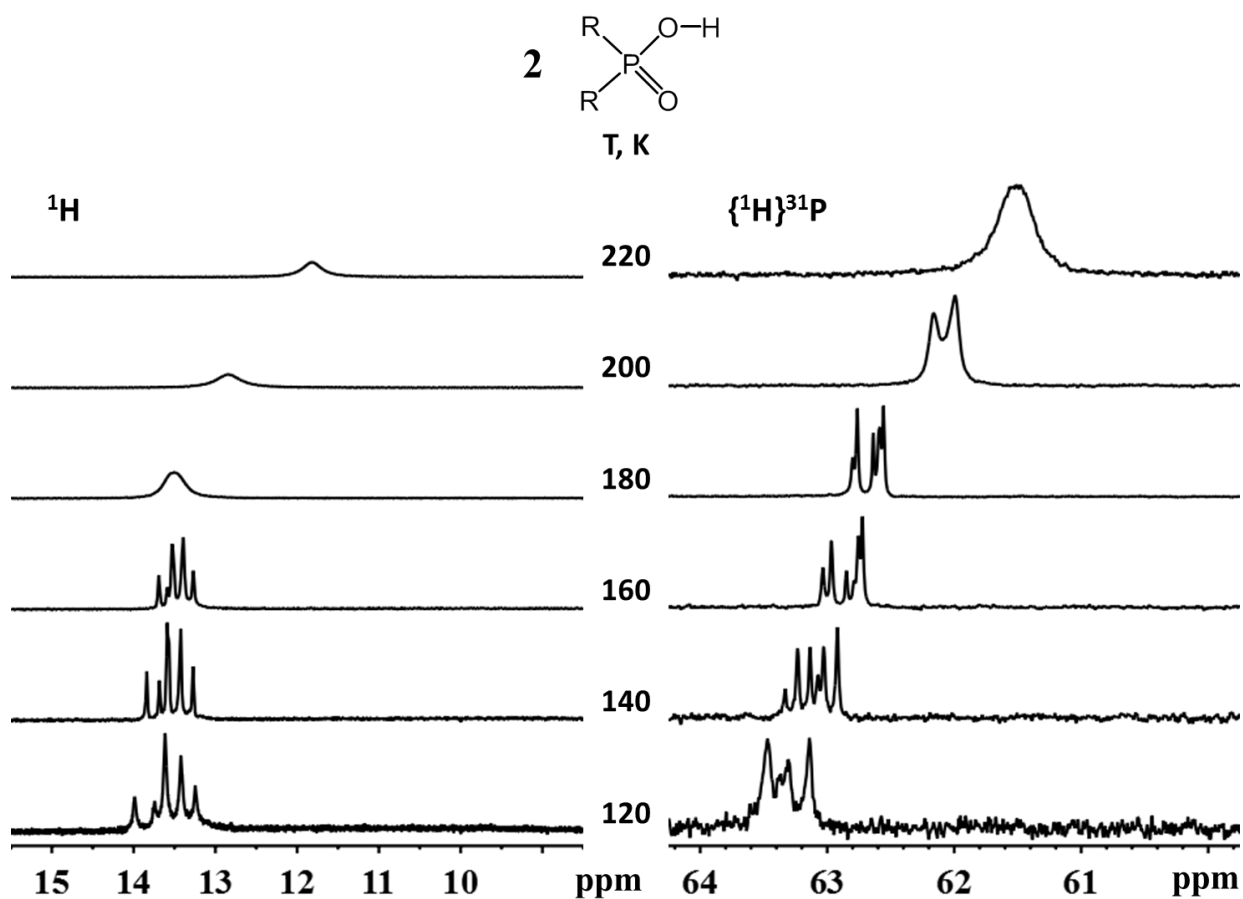


Рис. 2.5. Низкопольные части ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектров ЯМР образцов, содержащих раствор кислоты R_2POOH (**2**) в $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при концентрации 0.001 моль/л. Температуры T, при которых регистрировался спектр образца, указаны в средней части рисунка.

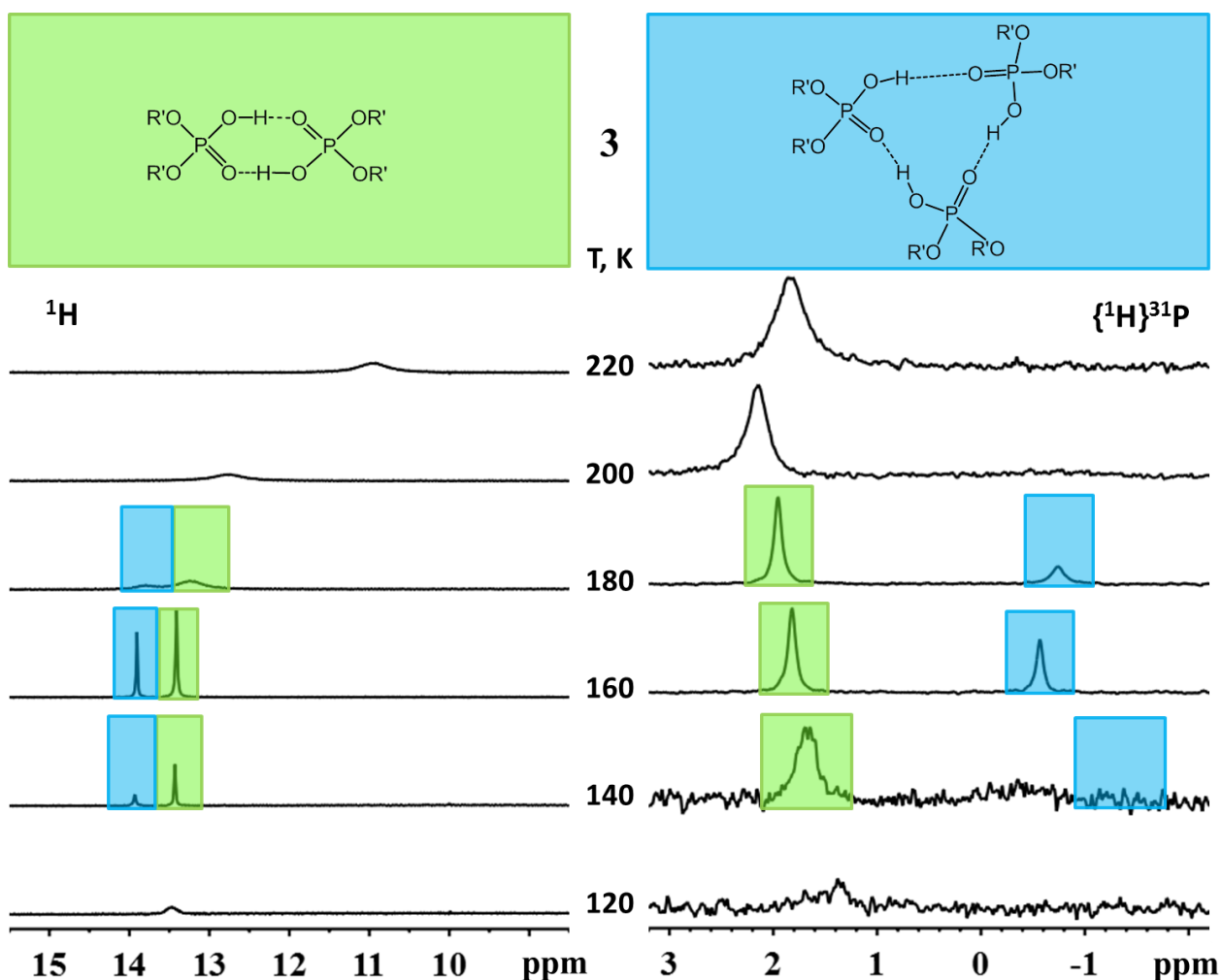


Рис. 2.6. Низкопольные части ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектров ЯМР образцов, содержащих раствор кислоты $(\text{R}'\text{O})_2\text{POOH}$ (**3**) в $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при концентрации 0.001 моль/л. Температуры T , при которых регистрировался спектр образца, указаны в средней части рисунка. При 120 К происходит вымерзание кислоты **3** из раствора. Зеленым цветом выделен сигнал, относящийся к димерам, а синим – сигнал, относящийся к тримерам.

Кислота $\text{R}'\text{O}(\text{R}')\text{POOH}$ (**1**)

На спектре ^1H ЯМР раствора кислоты **1** в $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ (Рис. 2.4), также как и на спектре ^1H ЯМР в CD_2Cl_2 , с понижением температуры наблюдается постепенное смещение сигнала OH протонов в слабое поле и сужение сигнала. На спектрах ^{31}P ЯМР видно два широких сигнала, появление которых можно связать с тем, что у молекулы кислоты **1** разные заместители ($\text{R}'\text{O}$ и R'). Таким образом, при самоассоциации возможно образование разных конформеров,

отличающихся взаимной ориентацией заместителей, например, для димера кислоты **1** возможны конформации, изображенные на Рис. 2.7. Атомы фосфора в левом и правом конформере химически не эквивалентны. Для тримера кислоты также существует только два конформера (Рис. 2.8), но количество химически неэквивалентных атомов фосфора возрастает до трех (подобная картина наблюдалась ранее для циклического тримера кислоты PhHPOOH [24]). Тем не менее, недостаточное разрешение ^{31}P спектров ЯМР не позволяет однозначно сказать, образуются ли в данном случае циклические димеры или циклические тримеры.



Рис.2.7. Возможные конформации для димера кислоты **1**. Области, которые отличаются у двух структур, помечены цветом.

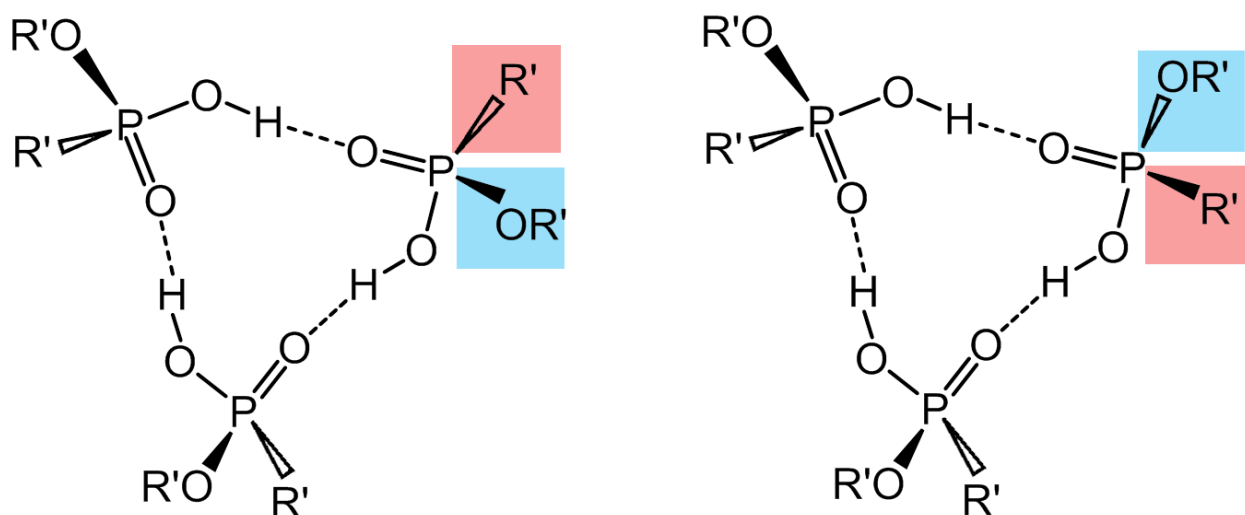


Рис. 2.8. Возможные конформации тримера кислоты **1**. Области, которые отличаются у двух структур, помечены цветом.

Кислота R_2POOH (2)

На спектрах ^1H кислоты **2** (Рис. 2.5) видно, что сигнал протонов группы OH с изменением температуры смещается в слабое поле и усложняется при температуре 160 К (можно насчитать как минимум пять сигналов). В спектрах ^{31}P ЯМР кислоты **2** наблюдается достаточно сложное расщепление сигнала фосфора при низких температурах. Объяснить вид спектров можно с учетом того, что молекула **2** имеет два хиральных центра (отмечены на Рис. 2.9 красными стрелками) и в рацемической смеси присутствуют четыре формы мономеров: RR, RS, SR и SS. Это увеличивает число различных структур самоассоциатов. Например, для тримеров кислоты **2** возможны 64 комбинации, некоторые из которых вырождены в спектрах ЯМР. На Рис. 2.10 показаны для наглядности две из возможных конформаций циклического тримера.

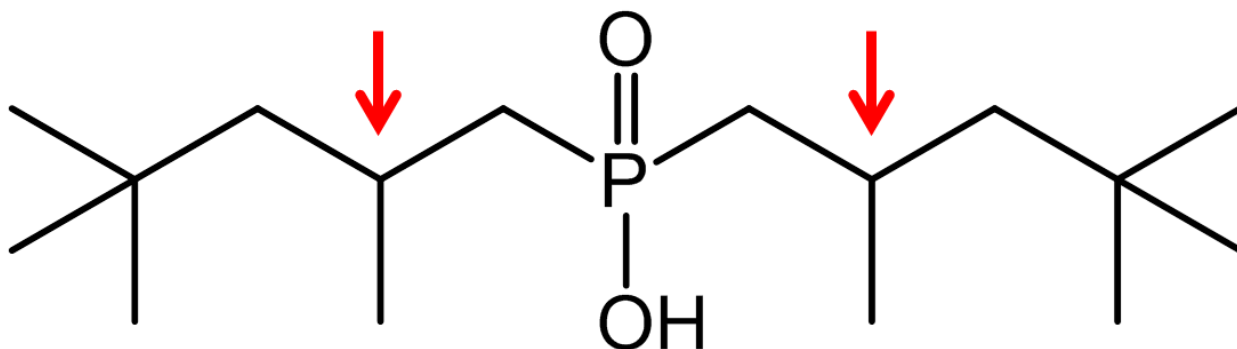


Рис. 2.9. Химическая формула кислоты **2**. Хиральные центры отмечены красными стрелками.

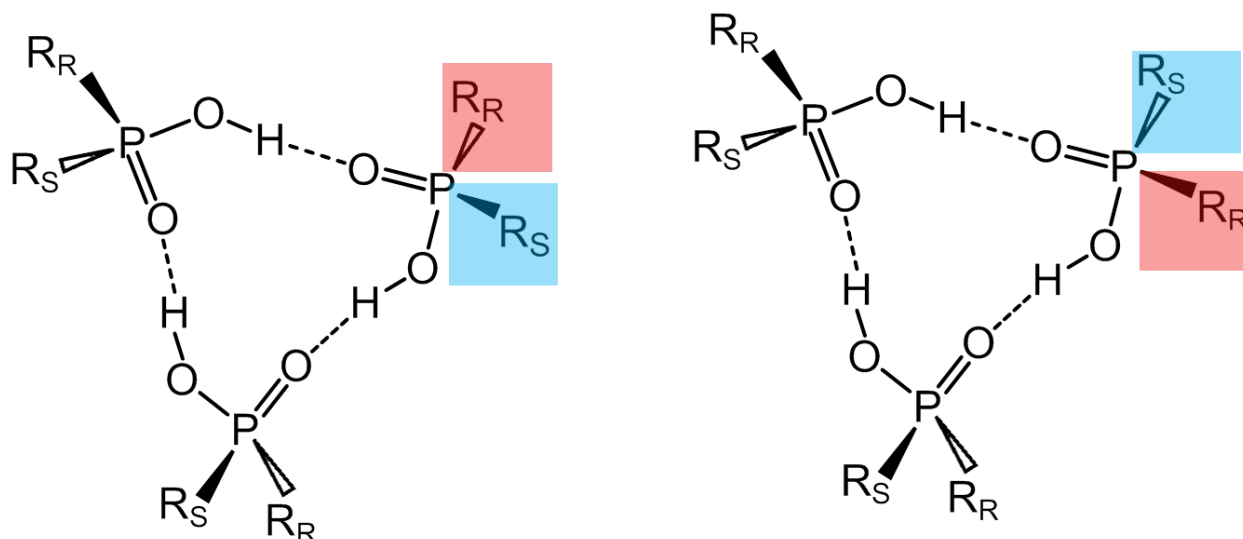


Рис.2.10. Две возможные структуры тримера фосфиновой кислоты **2** (из 64 возможных комбинаций). Символами R_R и R_S обозначены два стереоизомера заместителя R . Области, отличающиеся у двух структур, помечены цветом.

Наличие нескольких сигналов в спектрах ^1H ЯМР можно качественно объяснить в предположении, что химический сдвиг мостикового протона зависит, прежде всего, от комбинации стереоизомеров донорной и акцепторной молекул фосфиновой кислоты (т.е. ближайших к этому протону). В свою очередь, химический сдвиг ^{31}P каждой молекулы кислоты **2** в тримере чувствителен, прежде всего, к тому, какую комбинацию заместителей имеют две другие молекулы в тримере. В общей сложности возможны 16 комбинаций, но некоторые из них химически эквивалентны по соображениям симметрии. Ниже, на Рис. 2.11 схематически показаны эти 16 вариантов, в которых мостиковый протон (синий кружок в центре каждой схемы) обозначен буквами А, В, С, D, Е, F для шести химически неэквивалентных случаев. Отнесение этих структур к конкретным линиям в спектрах ЯМР пока не ясно.

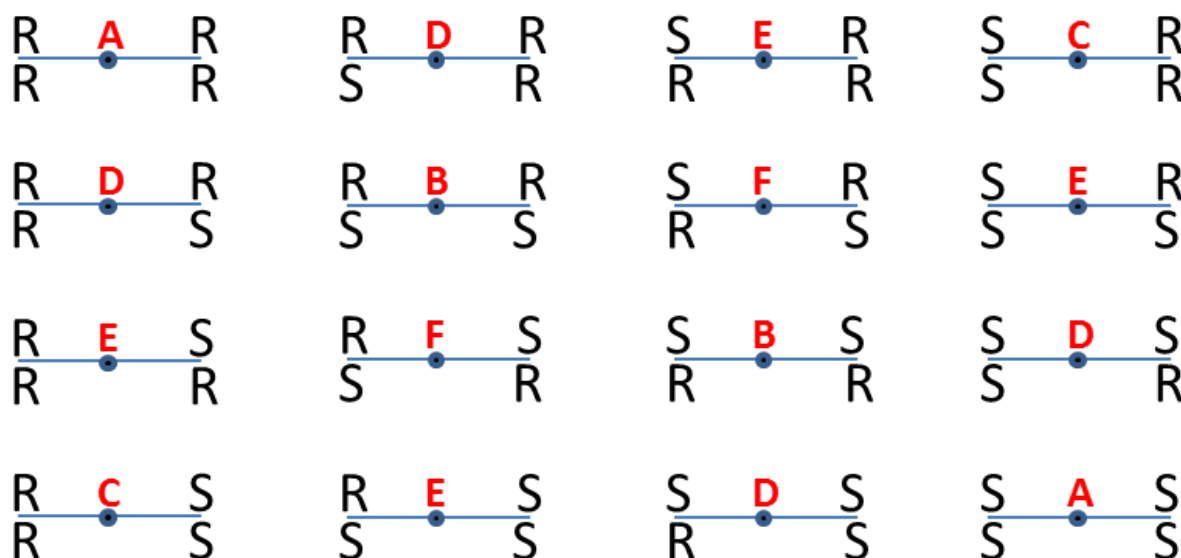


Рис. 2.11. Возможные комбинации стереоизомеров донорной и акцепторной молекул фосфиновой кислоты **2**. Разными буквами обозначены химически неэквивалентные мостиковые протоны.

Кислота $(R'O)_2POOH$ (**3**)

В спектрах 1H и ^{31}P ЯМР сигналы с понижением температуры декоалесцируют на два сигнала неравной интенсивности. Декоалесценция происходит при температуре 180 К. По аналогии с исследованиями спектров 1H и ^{31}P ЯМР фосфиновых кислот $(PhO)_2POOH$ и $PhHPOOH$ [23, 25], эти сигналы можно отнести к циклическим димерам и тримерам. Так, при температуре 170 К димеру кислоты **3** соответствует сигнал на 13.3 м.д. в спектре 1H и сигнал на 1.6 м.д. в спектре ^{31}P , а тримеру – сигнал на 13.7 м.д. в спектре 1H и сигнал на 1.36 м.д. в спектре ^{31}P . Такое отнесение также сделано по аналогии с работами [23, 24], в которых показано, что водородная связь в циклическом тримере прочнее, чем водородная связь в циклическом димере. В свою очередь, более прочной связи соответствует более низкопольный сигнал в спектрах 1H ЯМР [26]. Исходя из интегральных интенсивностей сигналов, можно сделать вывод, что в растворе кислоты **3** димер-тримерное равновесие смещено в сторону димеров, и

доля димеров растёт с понижением температуры. При температуре 120 К происходит вымерзание кислоты **3** из раствора.

Н/Д изотопный эффект на спектрах ^1H ЯМР самоассоциатов кислот $\text{R}_2\text{POO}(\text{H/D})$

Для раствора частично дейтерированной кислоты $\text{R}_2\text{POO}(\text{H/D})$ (2) были получены спектры ^1H и ^{31}P ЯМР в $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ в интервале температур от 120 К до 220 К с шагом 20 К (Рис. 2.12).

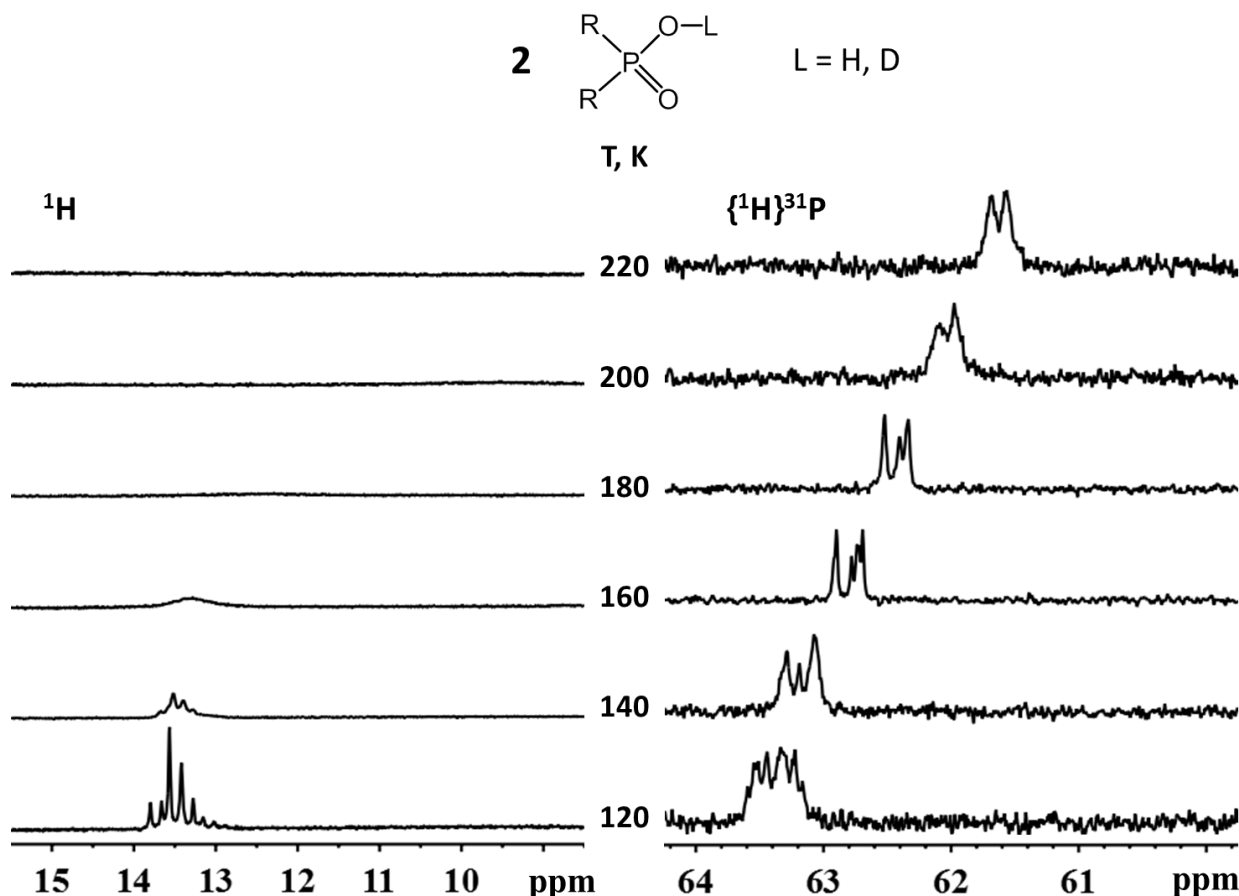


Рис. 2.12. Низкопольные части ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектров ЯМР раствора частично дейтерированной кислоты $(\text{R})_2\text{POO}(\text{H/D})$ (2) в $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при концентрации 0.005 моль/л. Температуры T, при которых регистрировался спектр, указаны в средней части рисунка.

На спектрах ^1H ЯМР (Рис. 2.12 слева) появились дополнительные сигналы (ср. с Рис. 2.5), которые наиболее отчетливо видны при температуре 120 К и приведены отдельно на Рис. 2.13 справа сверху. Увеличение количества сигналов в низкопольной части спектра ^1H ЯМР частично дейтерированной кислоты (которые в предыдущем разделе были отнесены к сигналам

мостиковых протонов в тримерах) объясняется тем, что в растворе сосуществуют четыре изотополога тримеров: ННН, ННD, НDD, DDD. Здесь в обозначении изотополога перечислены мостиковые частицы (например, ННН – недейтерированный тример, DDD – полностью дейтерированный и не дающий вклада в низкопольную часть спектра ^1H). Н/D изотопный эффект на спектрах ^{31}P ЯМР, по всей видимости, не разрешается, хотя при данном отношении сигнал/шум и ширине сигналов однозначно сказать сложно. Для отнесения сигналов на спектрах ^1H ЯМР к конкретным изотопологам тримера кислоты **2** экспериментальный спектр ^1H ЯМР, зарегистрированный при температуре 120 К, был аппроксимирован суммой сигналов, полученных следующим образом: экспериментальный спектр ^1H кислоты **2** при температуре 120 К был аппроксимирован кривой, представляющую собой сумму лоренцевских контуров, после чего, интенсивность и химические сдвиги трех таких кривых (Рис. 2.13 справа снизу) регулировались так, чтобы их суммарный контур был максимально близок к экспериментальному спектру ^1H ЯМР частично дейтерированной кислоты (Рис.2.13 справа сверху).

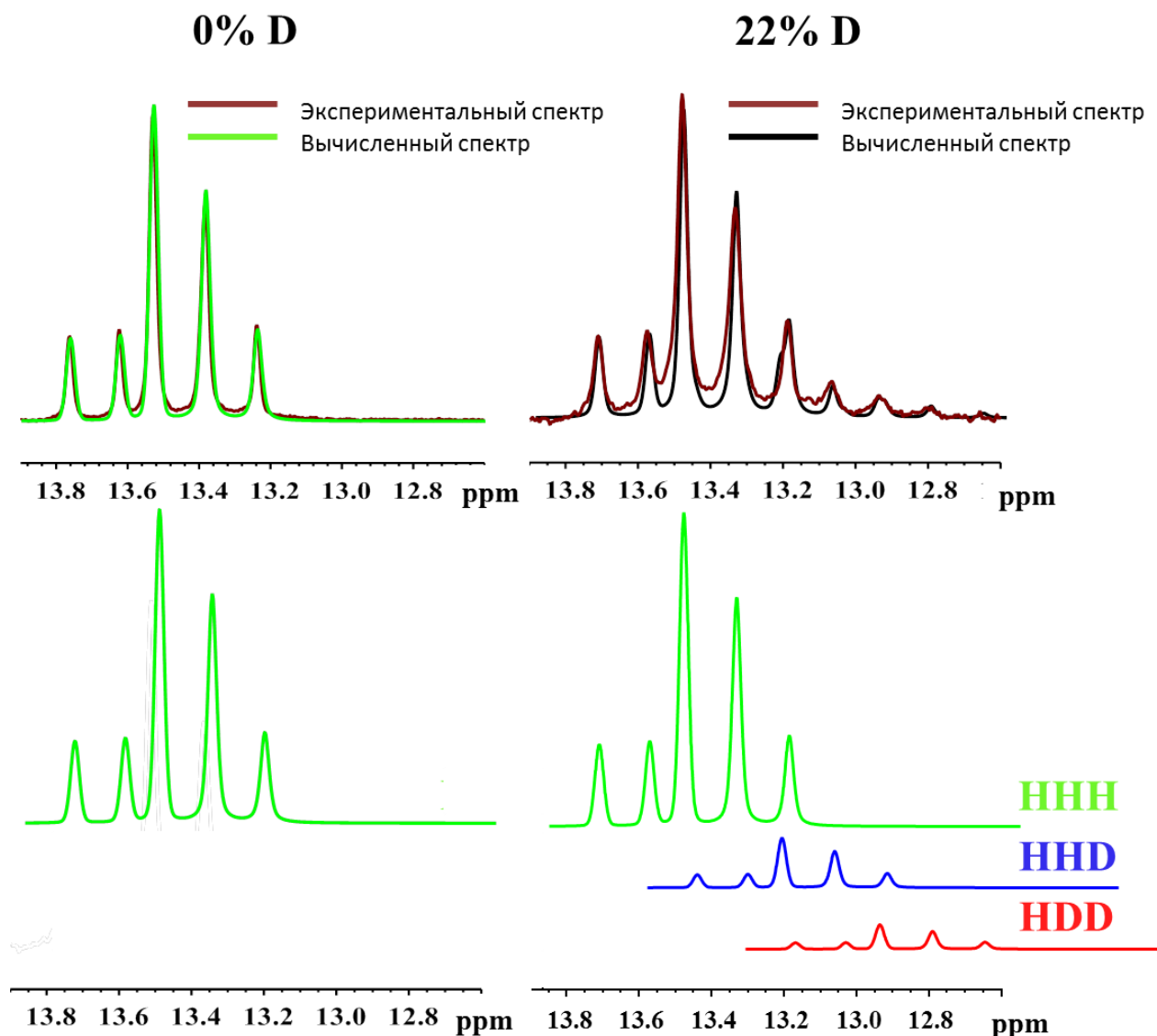


Рис. 2.13. Сверху: низкопольные части спектров ^1H ЯМР самоассоциатов кислоты (2) R_2POOH (слева) и кислоты (2) $\text{R}_2\text{POO}(\text{H/D})$ (справа) при температуре 120 К, аппроксимированные кривыми, представленными под спектрами снизу, соответственно. Значение степени дейтерирования показано в верхней части рисунка.

Абсолютная величина изотопного эффекта $\delta(\text{HND}) - \delta(\text{HHH})$ составила -0.28 м.д., а величина эффекта $\delta(\text{HDD}) - \delta(\text{HND})$ составила -0.27 м.д. Степень дейтерирования определялась из интегральных интенсивностей аппроксимированных вкладов форм HHH, HND и HDD в предположении, что дейтерий распределяется по группам OH случайным образом. В этом случае доли различных изотопологов X_{HHH} , X_{HND} , X_{HDD} , X_{DDD} зависят от степени дейтерирования k и вычисляются по формулам:

$$X_{\text{HHH}} = (1 - k)^3; \quad (1)$$

$$X_{\text{HHD}} = 3(1 - k)^2 k; \quad (2)$$

$$X_{\text{HDD}} = 3(1 - k) k^2; \quad (3)$$

$$X_{\text{DDD}} = k^3; \quad (4)$$

Графики зависимостей, полученные из уравнений (1)–(4) представлены на Рис. 2.14.

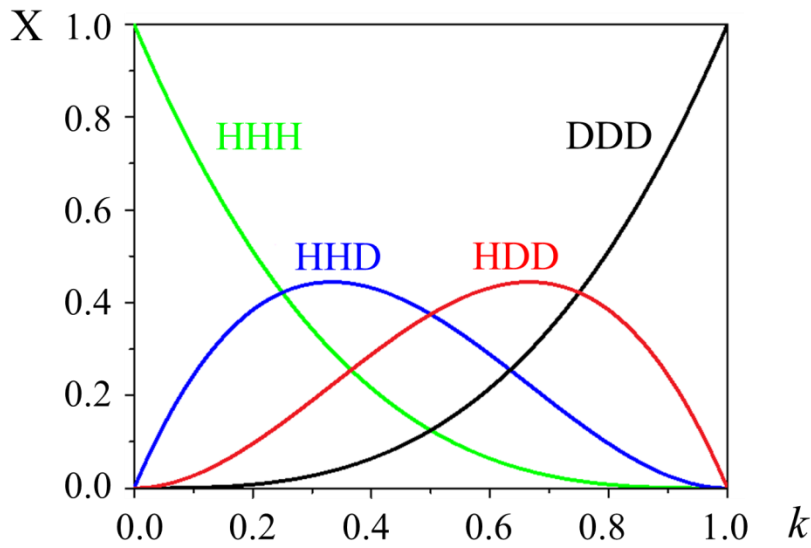


Рис. 2.14. Графики зависимостей долей различных изотопологов от степени дейтерирования.

Относительные интегральные интенсивности I_{HHH} , I_{HHD} , I_{HDD} сигналов мостиковых протонов изотопологов HHH, HHD и HDD в спектре ^1H ЯМР, нормированные в сумме на единицу, выражаются через значения долей различных изотопологов:

$$I_{\text{HHH}} = \frac{I_{\text{HHH}}}{I_{\text{HHH}} + I_{\text{HHD}} + I_{\text{HDD}} + I_{\text{DDD}}} = (1 - k)^2; \quad (5)$$

$$I_{\text{HHD}} = \frac{I_{\text{HHD}}}{I_{\text{HHH}} + I_{\text{HHD}} + I_{\text{HDD}} + I_{\text{DDD}}} = 2(1 - k)k; \quad (6)$$

$$I_{\text{HDD}} = \frac{I_{\text{HDD}}}{I_{\text{HHH}} + I_{\text{HHD}} + I_{\text{HDD}} + I_{\text{DDD}}} = k^2; \quad (7)$$

$$I_{\text{DDD}} = 0. \quad (8)$$

Графики зависимостей, полученные из уравнений (5)–(8) представлены на Рис. 2.15. Затем находилось такое значение k , при котором рассчитанные значения интегральных интенсивностей максимально совпадали с экспериментальными.

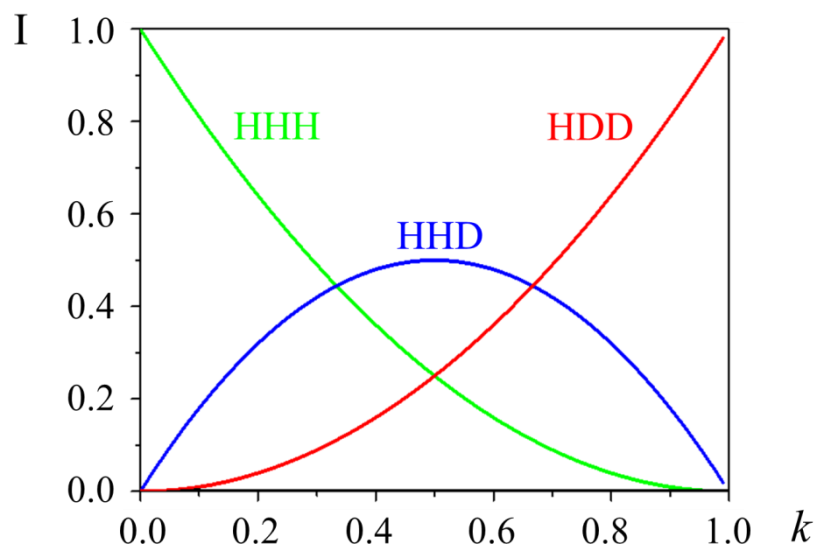


Рис. 2.15. Графики зависимостей I_{HHH} , I_{HHD} , I_{HDD} от степени дейтерирования.

Таким образом, было рассчитано значение степени дейтерирования $k = 22\%$.

Спектры ^1H и ^{31}P ЯМР комплексов кислот R_2POOH с кислотой Льюиса SbCl_5

Для блокировки самоассоциации и стабилизации мономеров кислот **2** и **3**, а также фосфиновых кислот **4**, **5**, структуры которых схематически показаны на рисунки ниже (Рис. 2.16), были синтезированы их комплексы с SbCl_5 (подробнее в разделе «Экспериментальная часть»). Комплексообразование происходит по схеме, показанной на Рис. 2.17 на примере одной из кислот.

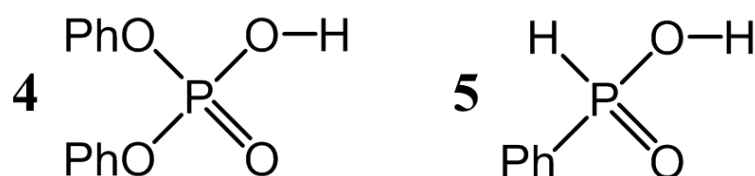


Рис. 2.16. Структуры двух фосфиновых кислот, для которых были синтезированы комплексы с SbCl_5 . Слева – дифенилфосфорная кислота, справа – фенилфосфиновая кислота

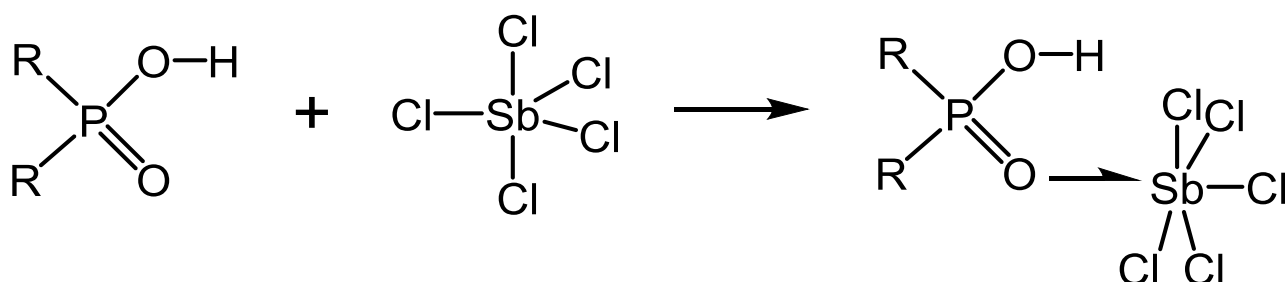


Рис. 2.17. Схема комплексообразования кислоты **2** с SbCl_5 .

Полученные спектры ^1H и ^{31}P ЯМР температурных зависимостей растворов кислот **2**, **3**, **4** и **5** показаны на Рис. 2.18–2.21, соответственно.

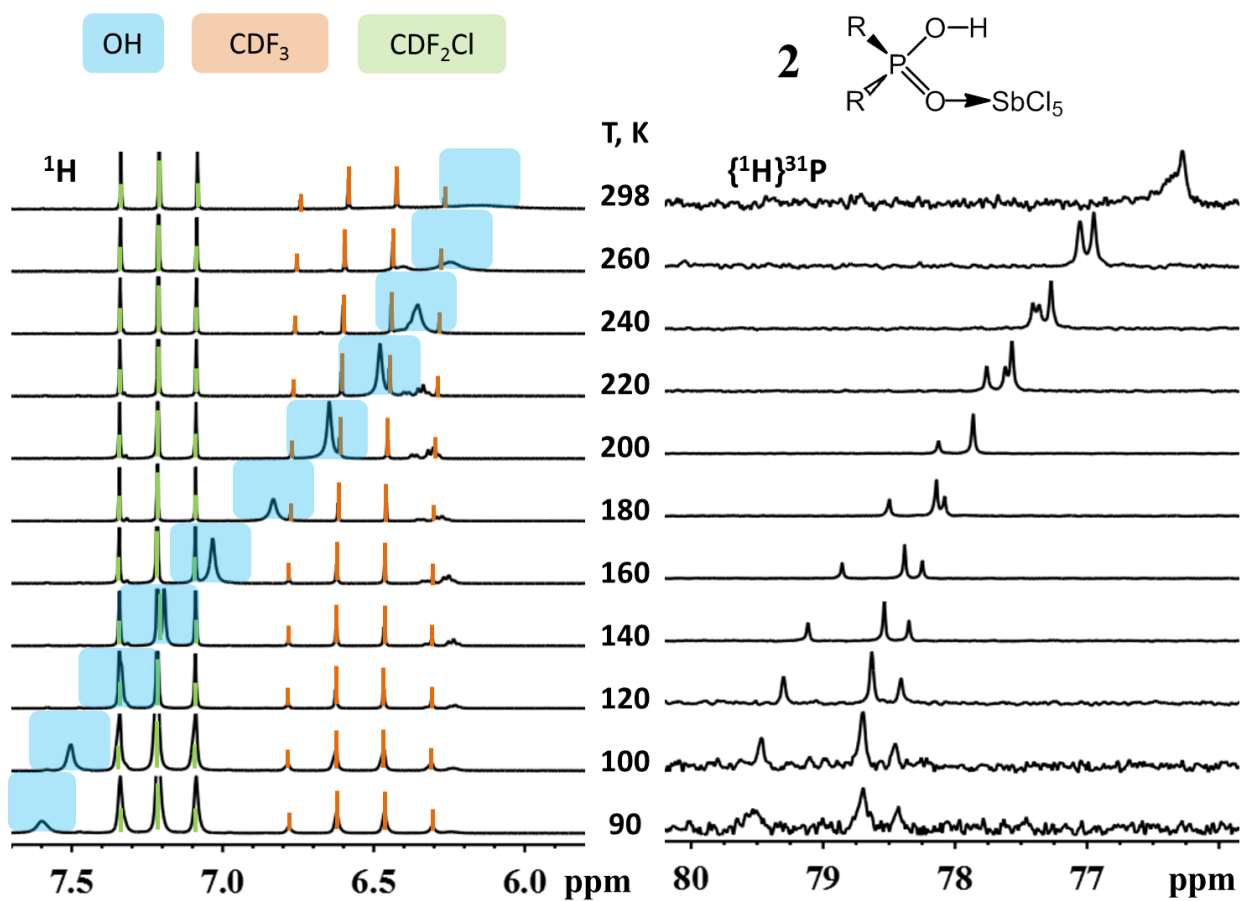


Рис. 2.18. ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектры ЯМР образцов, содержащих раствор комплексов кислоты $(\text{R})_2\text{POOH}$ (**2**) с SbCl_5 в $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при концентрации 0.005 моль/л. Температуры T , при которых регистрировался спектр образца, указаны в средней части рисунка.

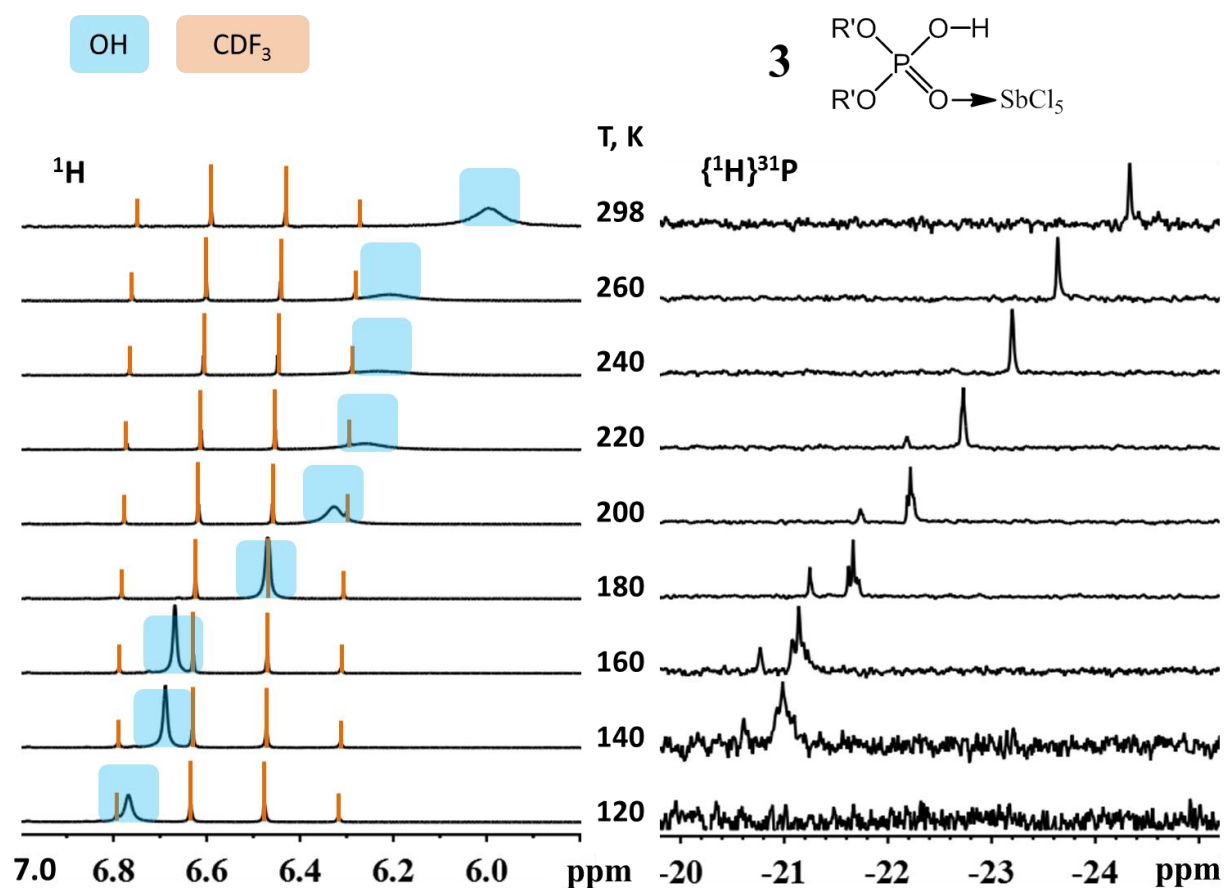


Рис. 2.19. ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектры ЯМР образцов, содержащих раствор комплексов кислоты $(\text{R}'\text{O})_2\text{POOH}$ (**3**) с SbCl_5 в $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ при концентрации 0.005 моль/л. Температуры T , при которых регистрировался спектр образца, указаны в средней части рисунка.

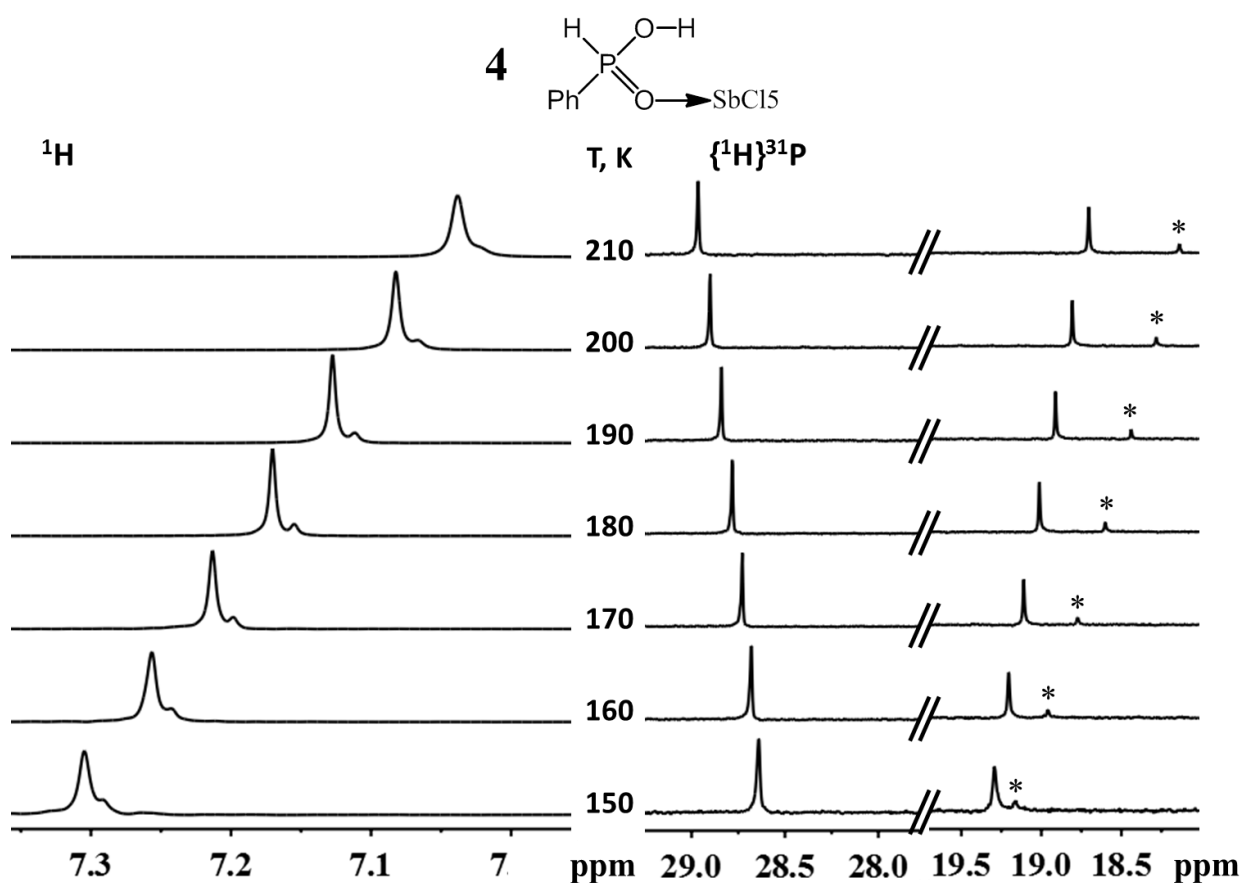


Рис. 2.20. ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектры ЯМР образцов, содержащих раствор комплексов кислоты PhNPOOH (**4**) с SbCl_5 в CD_2Cl_2 при концентрации 0.001 моль/л. Температуры T , при которых регистрировался спектр образца, указаны в средней части рисунка. Сигнал, отмеченный на спектре ^{31}P , интерпретировать не удалось.

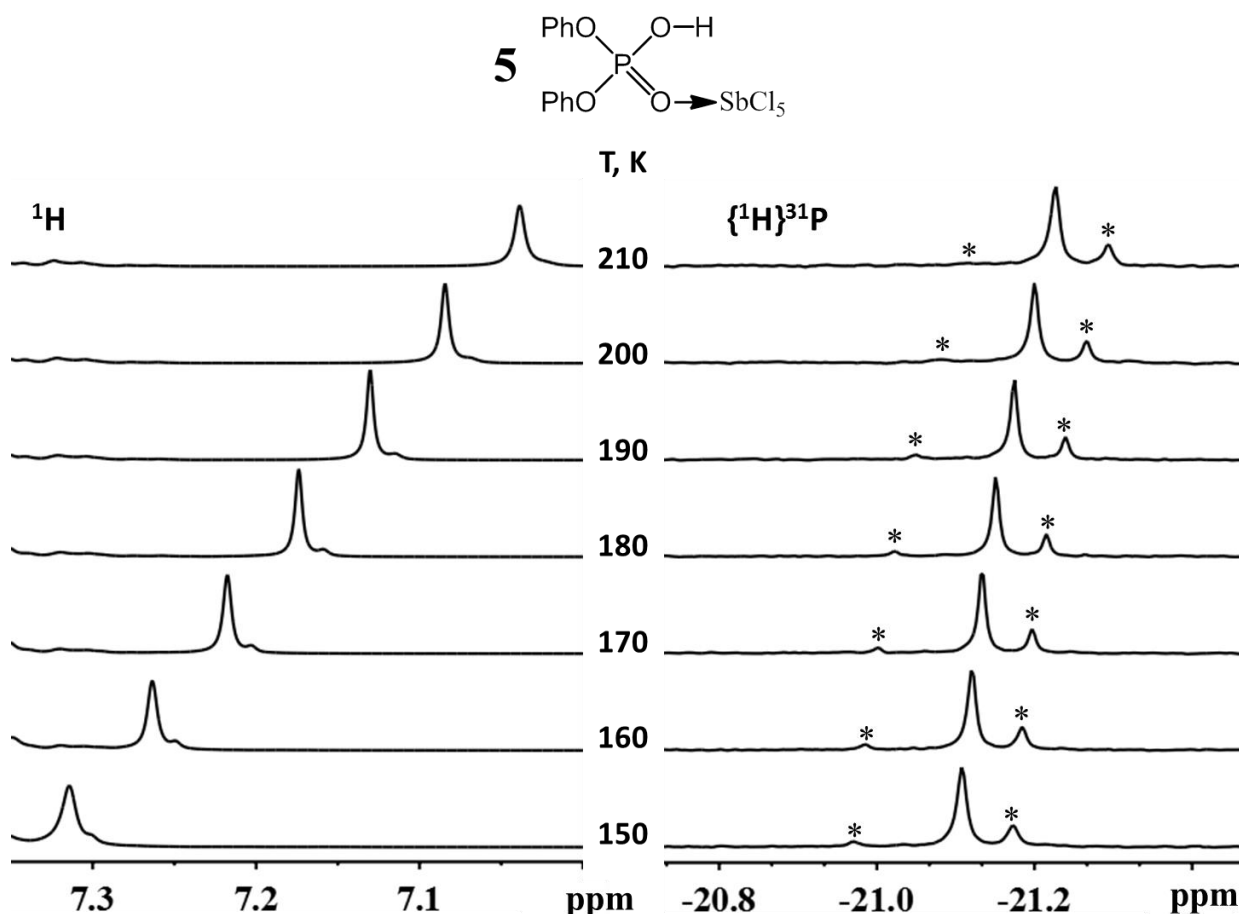


Рис. 2.21. ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектры ЯМР образцов, содержащих раствор комплексов кислоты $(\text{PhO})_2\text{POOH}$ (**5**) с SbCl_5 в CD_2Cl_2 при концентрации 0.001 моль/л. Температуры T , при которых регистрировался спектр образца, указаны в средней части рисунка. Сигналы, отмеченные на спектре ^{31}P , интерпретировать не удалось.

Кислоты R_2POOH (**2**) и $(\text{R}'\text{O})_2\text{POOH}$ (**3**)

На спектрах ^{31}P ЯМР наблюдаются три сигнала комплексов мономеров фосфиновой кислоты с SbCl_5 . У каждого из заместителей фосфиновых кислот **2** и **3** имеется хиральный центр. В общей сложности существуют 4 формы мономеров каждой кислоты: RR, SS, RS, SR. Мы предполагаем, что кислоты **2**, **3** образуют комплексы с SbCl_5 , при этом молекула SbCl_5 занимает несимметричное положение относительно плоскости проходящей через атом фосфора и атомы кислорода (плоскость POO). На Рис. 2.23 на примере кислоты **2** с заместителями типа R и S схематически показано несимметричное положение SbCl_5 . Таким образом, существуют 8 видов комплексов мономера кислоты с SbCl_5 , однако, по соображениям симметрии, некоторые из этих

структур химически эквиваленты. В этом случае, что вид спектров ^{31}P ЯМР можно объяснить, исходя из следующих предположений: два сигнала с равными интегральными интенсивностями относятся к формам RS и SR, а к формам RR и SS относится один в два раза более интенсивный сигнал (Рис. 2.22). На Рис. 2.22 показаны спектры ^{31}P ЯМР, представленные ранее на Рис. 2.18–2.19, на которых выделены кружками сигналы различных форм кислоты: синие кружки расположены над сигналами форм RR и SS, красные – над сигналами форм RS и SR. Химический сдвиг сигнала форм RS и SR принят за 0 м.д. На спектрах ^{31}P ЯМР эффект неэквивалентности двух положений SbCl_5 у кислоты **3** проявляется меньше, чем у кислоты **2**, потому что центры хиральности в молекуле кислоты **3** находятся на большем удалении от фосфора. При повышении температуры ускоряется переход SbCl_5 через плоскость POO и сигналы от двух неэквивалентных положений усредняются (Рис. 2.22).

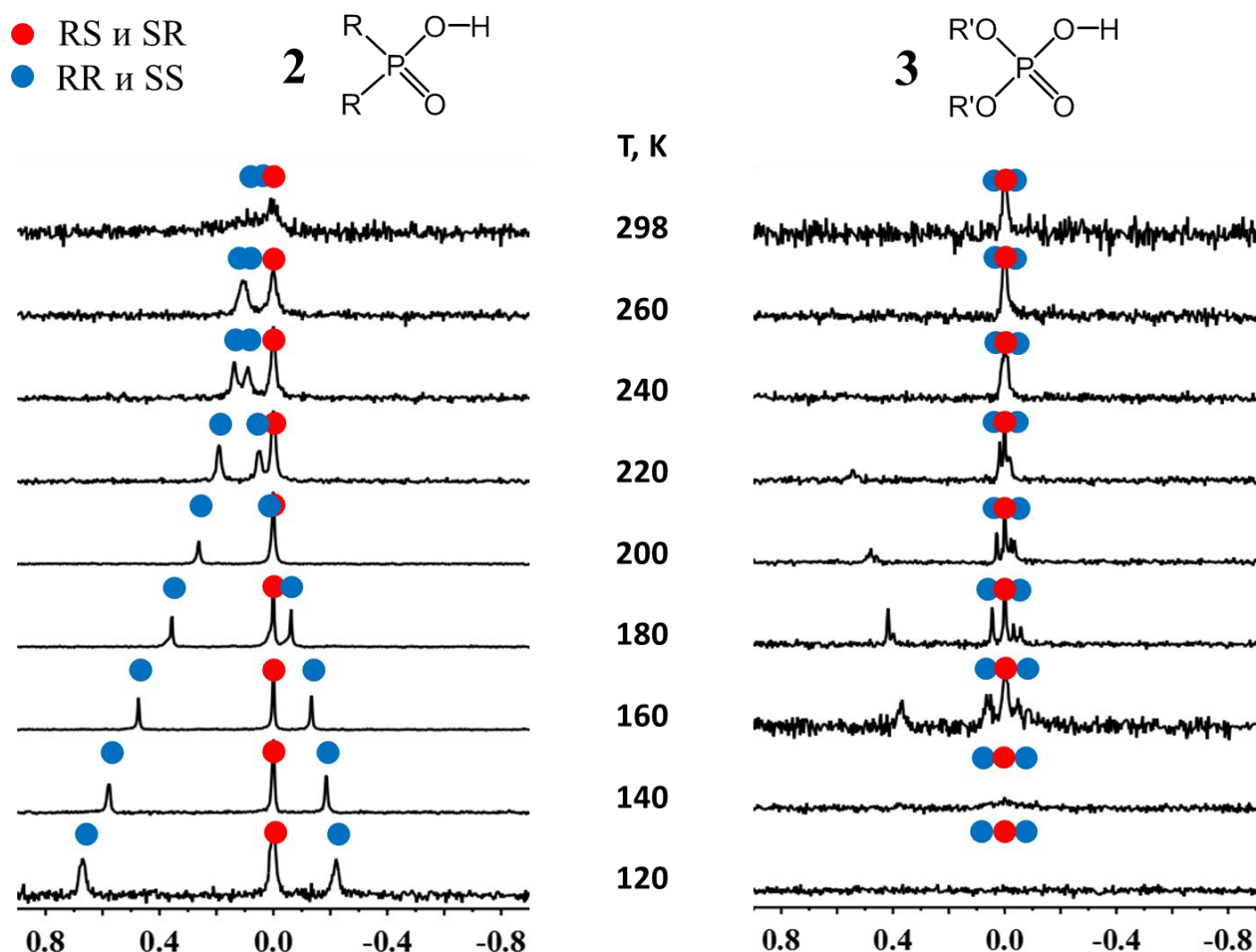


Рис 2.22. Центрированные спектры ^{31}P ЯМР кислот **2** (слева) и **3** (справа) на сигнал SS и RR форм мономеров (отмечен красным кружком). Синими кружками отмечены сигналы форм RS и SR. Температуры T указаны в средней части рисунка.



Рис. 2.23. Несимметричные положение SbCl_5 относительно плоскости POO в комплексе с молекулой кислоты **2**.

Кислота PhHPOOH (**4**)

На спектрах ^{31}P ЯМР кислоты **4** (см. Рис. 2.20) наблюдаются два сигнала с соотношением интенсивностей примерно 2:1. Заместители кислоты **4** не имеют центров хиральности, но сильно отличаются друг от друга ($-\text{H}$ и $-\text{Ph}$). Таким

образом, положения SbCl_5 с двух сторон от плоскости POO неэквивалентные и ожидаемо дают два сигнала неравной интенсивности в спектрах ^{31}P .

Кислота $(\text{PhO})_2\text{POOH}$ (5)

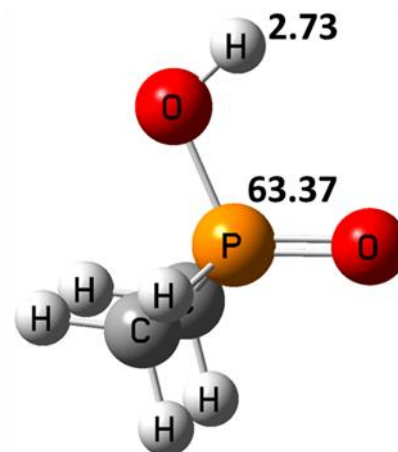
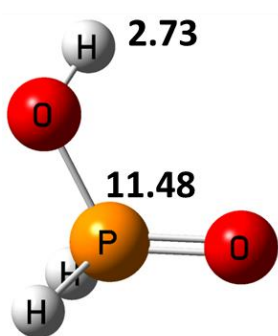
В спектрах кислоты **5**, наиболее симметричной из исследуемых молекул, можно ожидать появления единственного сигнала от комплекса с SbCl_5 , даже в случае несимметричного комплексообразования. Однако, помимо основного сигнала наблюдаются еще сигналы меньшей интенсивности, помеченные на Рис. 2.21 звездочками, отнесение которых выполнить на основе имеющихся данных затруднительно.

Квантово-механические расчеты комплексов кислот H_2POOH и $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ с SbCl_5

Для изучения комплексов мономеров фосфиновых кислот с SbCl_5 были проведены квантово-механические расчеты оптимальной геометрии и констант экранирования протонов и фосфора в комплексах модельных кислот H_2POOH и $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ с SbCl_5 .

На Рис. 3.1 и Рис. 3.2 показаны оптимизированные структуры кислот H_2POOH и $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ и их комплексов с SbCl_5 с двух ракурсов. Химические сдвиги ОН протона и фосфора приведены на рисунках ниже и в Табл.3.1.

«Вид сбоку»



«Вид сверху»

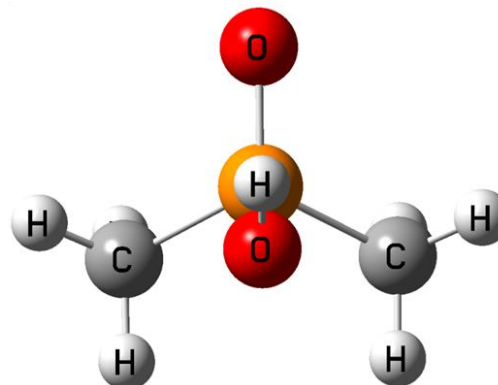
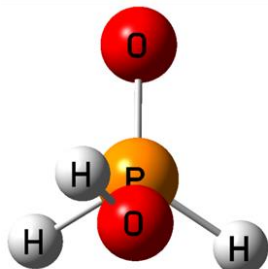
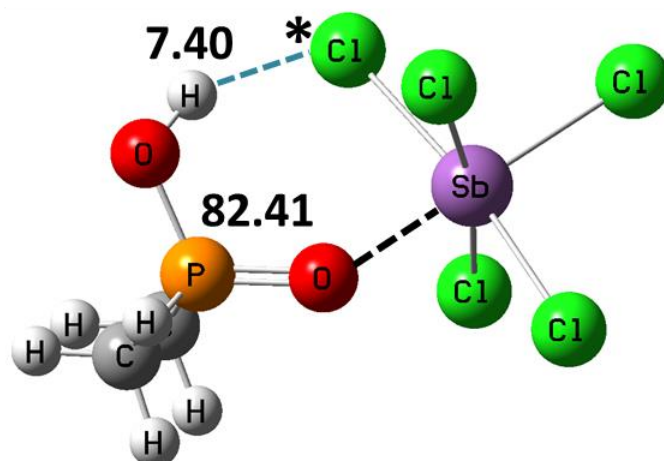
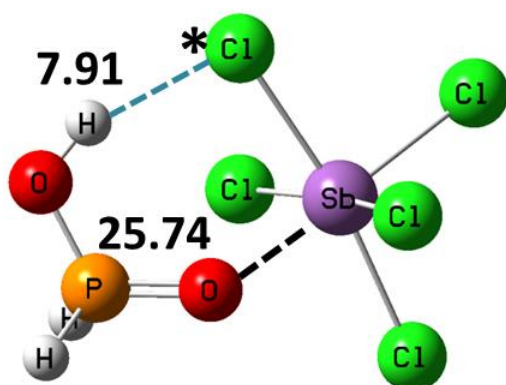


Рис. 3.1. Оптимизированные структуры кислот H_2POOH и $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$.

В мономере H_2POOH группа POOH неплоская (двугранный угол H-O-P=O составляет около 34°), а в мономере $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ эта группа плоская и молекула имеет симметрию C_s . Угол O-P=O составил 117.17° для молекулы кислоты H_2POOH и 113.41° для $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$.

Для обоих комплексов фосфиновых кислот с SbCl_5 , атом Sb не лежит в плоскости OPO и, тем самым, возможны два зеркально симметричных варианта оптимальной геометрии, вырожденные по энергии. Угол $\text{O-P=O} \rightarrow \text{Sb}$ составляет -57.01° для комплекса H_2POOH с SbCl_5 , и -44.89° для комплекса $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ с SbCl_5 .

«Вид сбоку»



«Вид сверху»

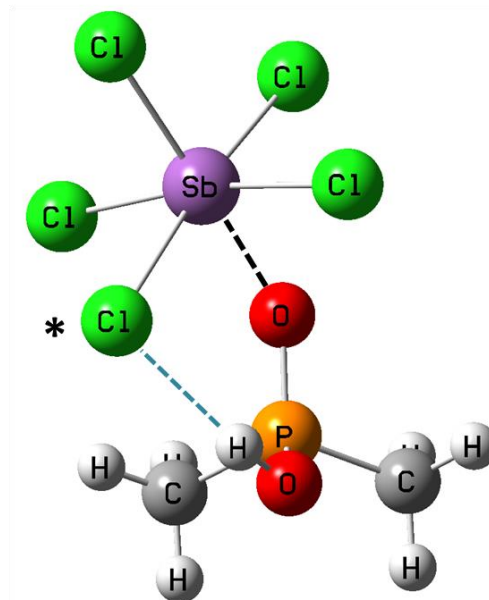
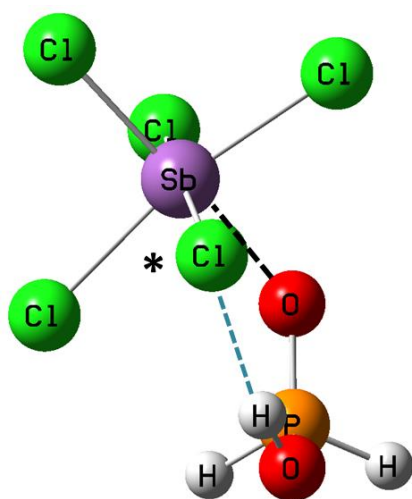


Рис. 3.2. Оптимизированные структуры комплексов кислот H_2POOH и $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ с SbCl_5 .

Расстояние $\text{O}\cdots\text{Sb}$, отмеченное на Рис. 3.2 пунктирной линией черного цвета, для комплекса SbCl_5 с кислотой H_2POOH составило 2.19 \AA , а для комплекса с $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ – 2.14 \AA , а угол $\text{P}=\text{O}\rightarrow\text{Sb}$ равен 132.87° и 139.53° , соответственно. Интересной особенностью геометрии комплексов является положение протона OH группы, участвующего в образовании водородной связи с одним из атомов хлора молекулы SbCl_5 : угол $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^*$ близок к 180° . Расстояние $\text{H}\cdots\text{Cl}^*$ составляет 2.18 \AA для комплекса SbCl_5 с H_2POOH , и 2.23 \AA для комплекса с

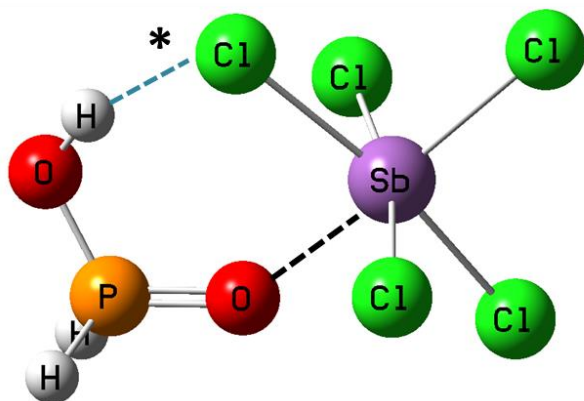
$(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$. Изменение расстояния O–H при образовании комплекса составило 0.021 Å для H_2POOH , и 0.016 Å для $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$. Химический сдвиг протона $\delta^1\text{H}$ и химический сдвиг фосфора $\delta^{31}\text{P}$ при комплексообразовании увеличиваются в несколько раз.

Комплекс	$\delta^1\text{H}$, ppm	$\delta^{31}\text{P}$, ppm
H_2POOH	2.73	11.48
$\text{H}_2\text{POOH}+\text{SbCl}_5$	7.91	63.37
$(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$	2.73	25.74
$(\text{CH}_3)_2\text{POOH}+\text{SbCl}_5$	7.40	82.41

Табл.3.1. Химические сдвиги OH протона и фосфора кислот H_2POOH и $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$.

С помощью метода QST2 (см. «Квантово-механические расчеты») была найдена геометрия переходного состояния (TS) молекулы SbCl_5 в комплексе с H_2POOH , представленная на Рис. 3.3.

«Вид сбоку»



«Вид сверху»

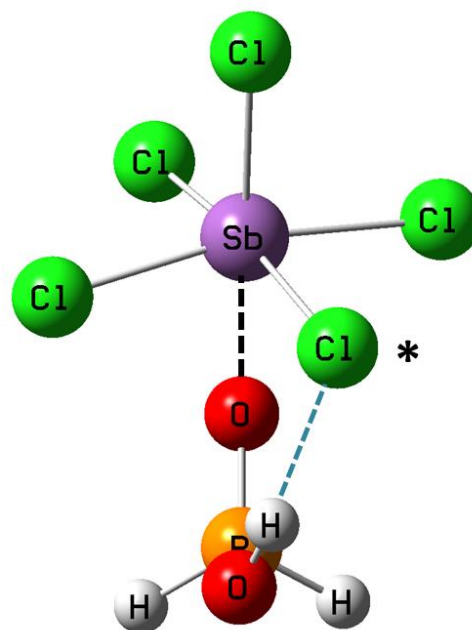


Рис.3.3. Геометрия переходного состояния SbCl_5 в комплексе с кислотой H_2POOH .

Атомы O, P, O, Sb находятся в одной плоскости. Угол $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Sb}$ равен 141.23° , расстояние $\text{O} \dots \text{Sb}$ составило 2.21 Å.

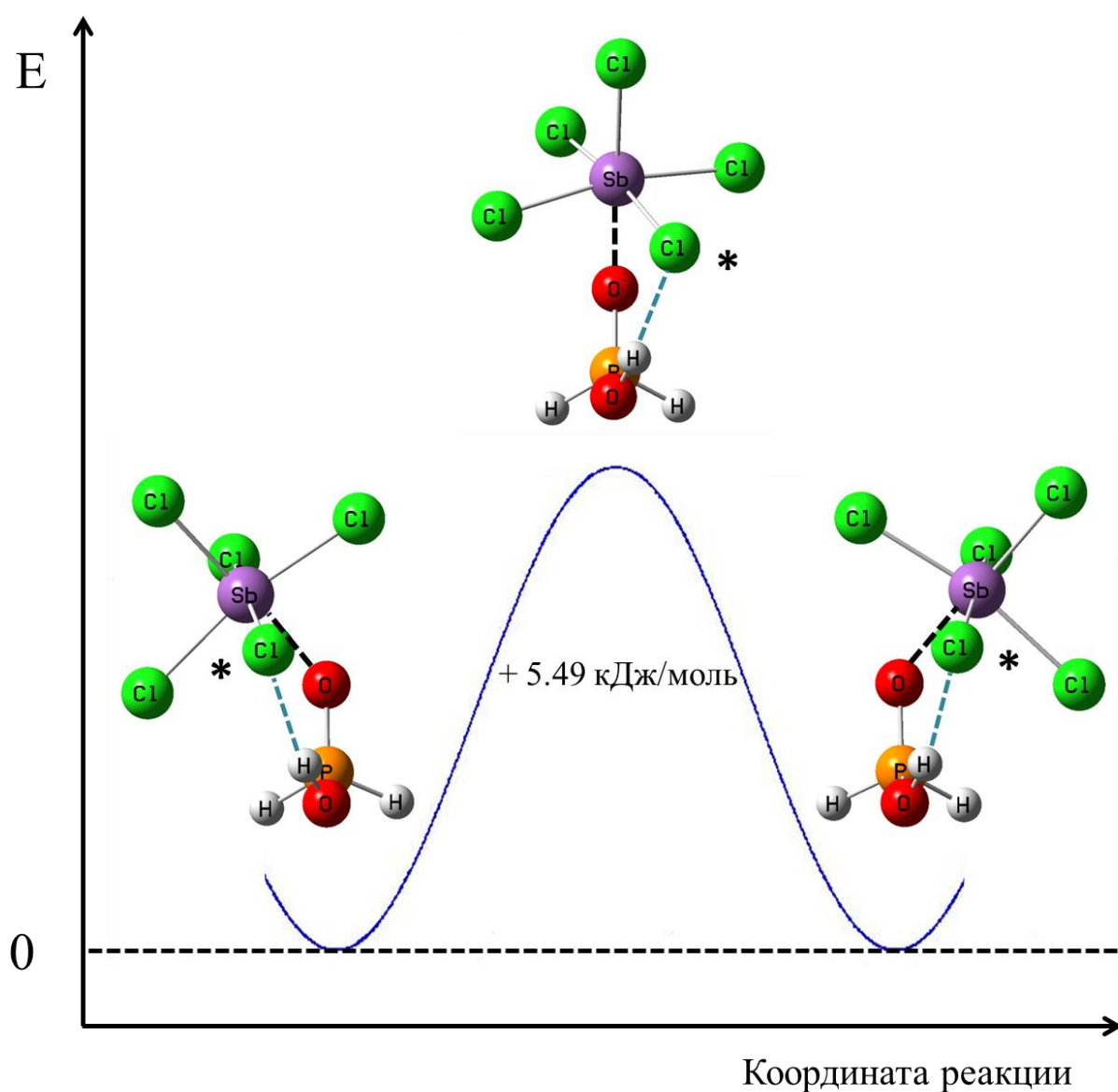


Рис. 3.4. Энергетический барьер перехода SbCl_5 в комплексе с кислотой H_2POOH .

Высота энергетического барьера для перехода SbCl_5 между двумя равновесными положениями, оказалась равной 5.49 кДж/моль. Схематически профиль пути реакции изображен на Рис. 3.4.

Зависимость химического сдвига фосфора H_3PO от энергии комплекса $\text{P}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{A}$

Для оценки возможности использования химического сдвига $\delta^{31}\text{P}$ как меры прочности водородной связи были проведены квантово-механические расчеты комплексов модельной молекулы модельного фосфиноксида H_3PO с различными донорами протона (Рис. 4.1).

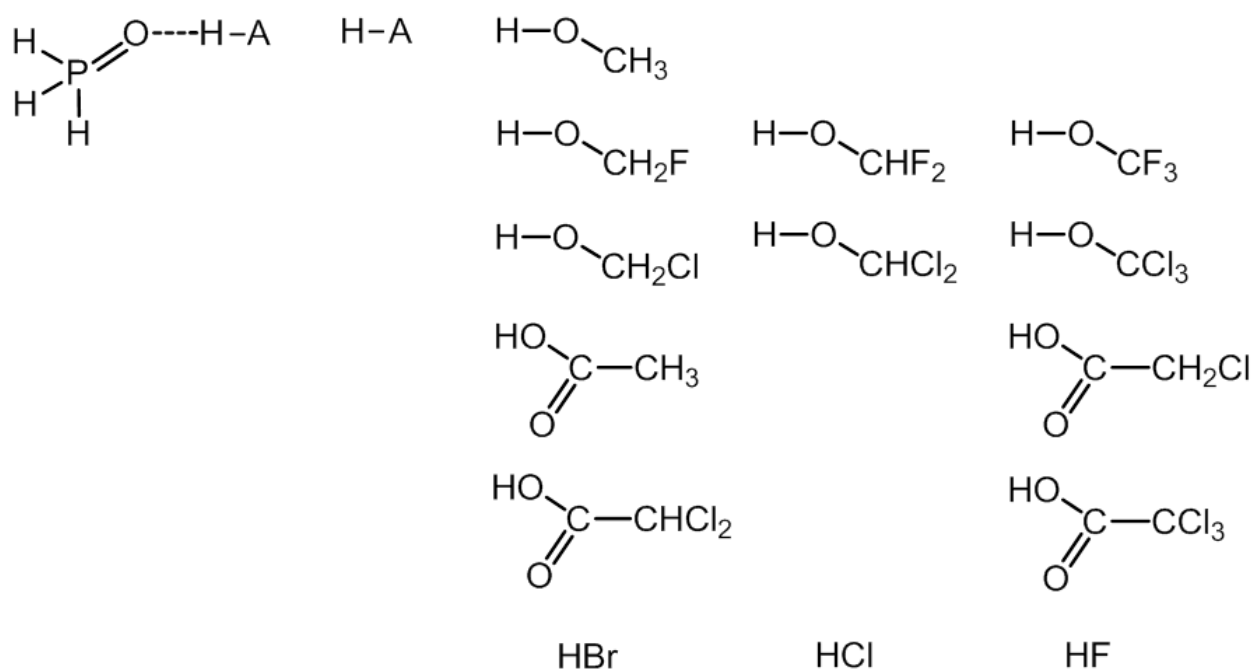


Рис. 4.1. Комплексы фосфиноксида H_3PO с различными донорами протона.

Оптимизированные структуры комплексов показаны на Рис. 4.2.

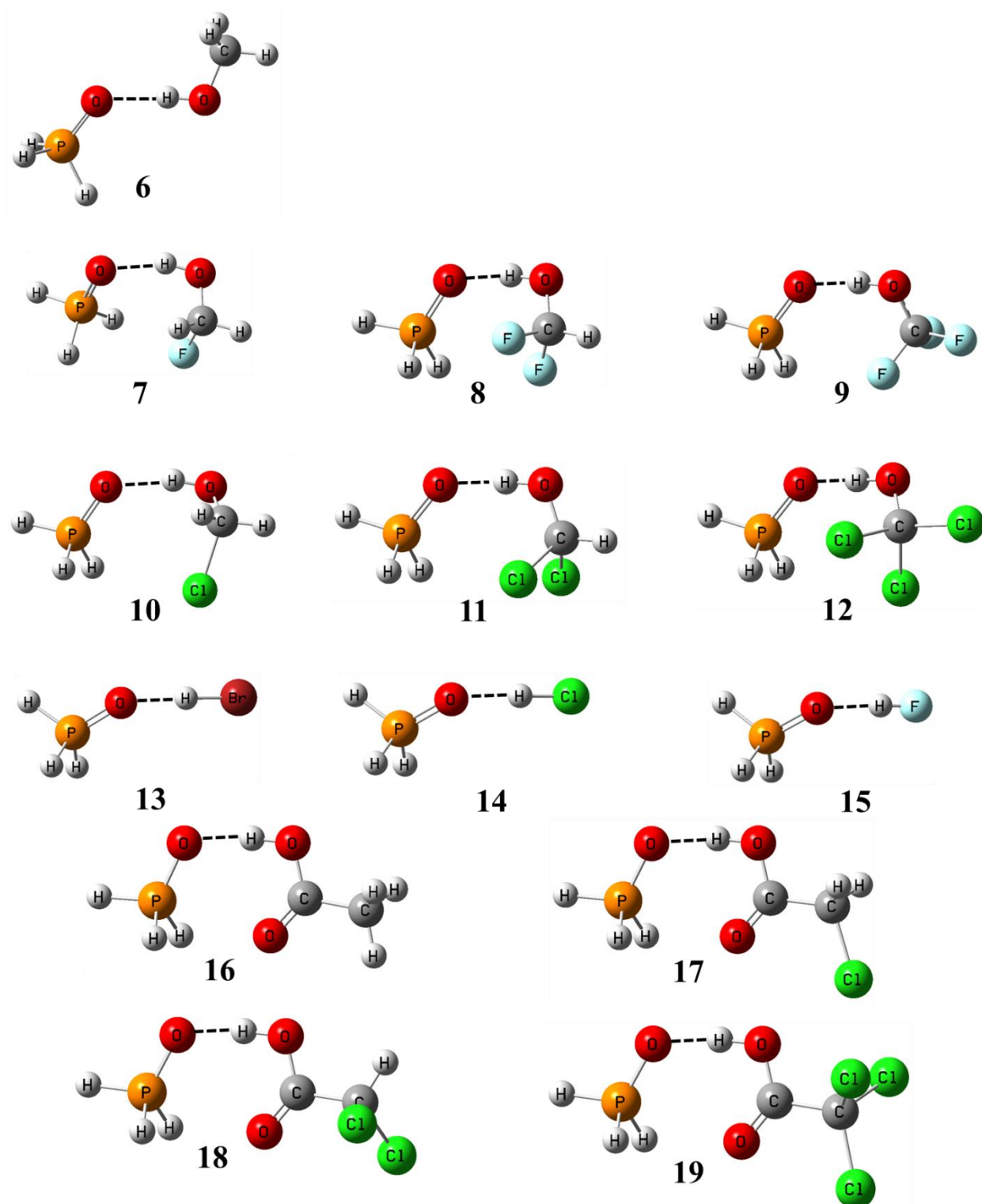


Рис. 4.2. Оптимальные геометрии комплексов кислоты H_3PO_4 с донорами протона.

Для каждой оптимизированной структуры были рассчитаны энергия водородной связи с учетом поправки на ошибку суперпозиции базисных наборов BSSE, протонный и фосфорный химические сдвиги (см. «Квантово-

механические расчеты»), длина водородной связи $R_{H...O}$, и длина связи R_{H-O} . Полученные данные представлены в таблице ниже (Табл. 4.1).

№ комплекса	Донор протона	E, кДж/моль	1H , м.д.	^{31}P , м.д.	$R_{H...O}$, Å	R_{H-O} , Å
6	CH ₃ OH	26.52	3.49	5.56	0.971	1.859
7	CH ₂ FOH	41.77	7.24	13.43	0.981	1.794
8	CHF ₂ OH	45.10	9.23	12.09	0.993	1.692
9	CF ₃ OH	52.75	9.94	12.50	0.997	1.640
10	CH ₂ ClOH	45.06	7.98	13.68	0.984	1.735
11	CHCl ₂ OH	47.98	10.76	11.42	0.997	1.641
12	CCl ₃ OH	54.10	11.86	14.29	1.008	1.575
13	HBr	27.26	6.96	4.15	1.458	1.770
14	HCl	32.05	6.96	5.06	1.317	1.743
15	HF	47.17	7.12	7.64	0.946	1.643
16	COCH ₃ OH	51.78	12.46	16.60	1.001	1.655
17	COCH ₂ ClOH	57.08	13.10	18.15	1.006	1.618
18	COCHCl ₂ OH	60.17	13.58	18.83	1.011	1.593
19	COCCl ₃ OH	60.43	13.96	18.67	1.013	1.580

Табл. 4.1. Рассчитанные параметры ЯМР и геометрии водородной связи для комплексов кислоты H₃PO с донорами протона.

Наглядно зависимости химических сдвигов протона и фосфора проиллюстрированы на графиках ниже (Рис. 4.3–4.4).

Ранее в некоторых работах удавалось экспериментально [27, 28, 29] или теоретически [30] обнаружить линейную корреляцию между энтальпией водородной связи и величиной изменения протонного химического сдвига при комплексообразовании. В нашем случае в целом такая линейная зависимость сохраняется, но видно, что с увеличением прочности водородной связи химический сдвиг фосфора увеличивается немного нелинейно, это следует из того, что зависимость $\delta^{31}P(E)$ должна проходить через начало координат из соображений физичности ($\delta^{31}P$ приведен в шкале свободного H₃PO). Широкий разброс точек можно объяснить тем, что на значения химического сдвига фосфора значительно влияют «побочные» взаимодействия, например, оптимальные геометрии структур **6** и **7–12** заметно различаются (см. Рис. 4.2) из-за взаимодействия протонов фосфиноксида H₃PO с атомами F и Cl молекулы-донора протона. В комплексах с замещенными уксусными кислотами

(структуры **17-19**) взаимодействие этого типа меньше влияет на химический сдвиг фосфора из-за большого расстояния $\text{PH}\dots\text{NaI}$, и наблюдаемая зависимость лучше аппроксимируется прямой, проходящей через центр координат.

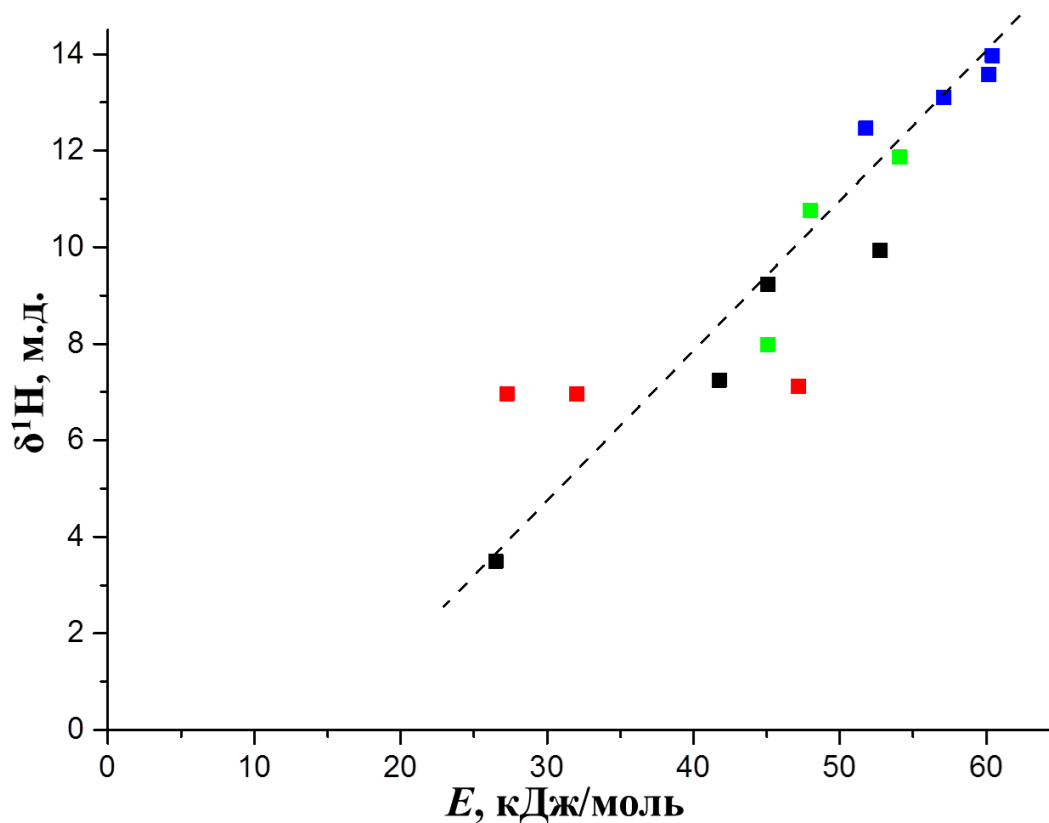


Рис. 4.3. График зависимости химического сдвига протона δ_H от энергии водородной связи E .

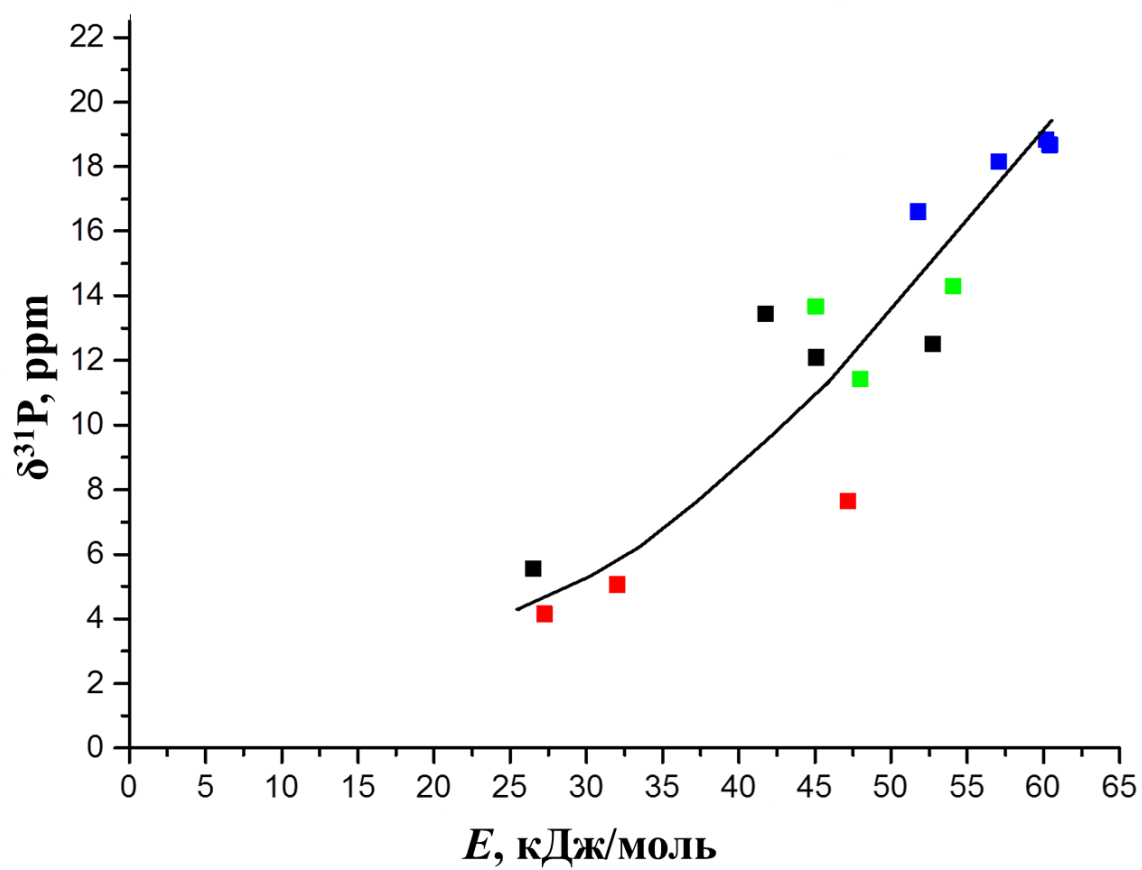


Рис. 4.4. График зависимости химического сдвига фосфора $\delta^{31}\text{P}$ от энергии водородной связи E .

Выводы

В работе представлены результаты исследования самоассоциатов фосфиновых кислот и их комплексов с SbCl_5 . На основе полученных данных сделаны следующие выводы:

- 1) Доказано, что в растворах фосфиновых кислот **1**, **2**, **3** в $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$ образуются водородосвязанные самоассоциаты в форме циклических димеров и тримеров. Стехиометрия комплексов установлена по знакам и числу вицинальных H/D изотопных эффектов на химических сдвигах протонов. Показано, что неэквивалентность заместителей в кислоте **2** из-за наличия хиральных центров, приводит к появлению нескольких конформеров тримеров, вследствие чего, сигналы на спектрах ^1H и ^{31}P ЯМР расщепляются.
- 2) Синтезированы устойчивые комплексы состава 1:1 фосфиновых кислот **2**, **3**, **4**, **5** с кислотой Льюиса SbCl_5 . На основе низкотемпературных спектров ^{31}P ЯМР выдвинуто предположение о существовании двух неэквивалентных положений молекулы SbCl_5 в комплексе с этими кислотами.
- 3) Квантово-механические расчеты комплексов модельных фосфиновых кислот H_2POOH и $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ с SbCl_5 в газовой фазе подтверждают гипотезу о несимметричном равновесном положении Sb относительно плоскости POO. Рассчитана высота энергетического барьера перехода между двумя неэквивалентными положениями SbCl_5 в комплексе с кислотой H_2POOH (5.5 кДж/моль).
- 4) Дополнительно, квантово-механическими методами, изучены комплексы фосфиноксида H_3PO с различными донорами протона. Показана близкая к линейной зависимость химического сдвига ^{31}P в комплексах от энергии водородной связи. Химический сдвиг ^{31}P предложен в качестве маркера для исследования прочности и геометрии водородной связи в растворах.

Приложение

На Рис. 5.4–5.6 представлены концентрационные зависимости спектров ^1H и ^{31}P ЯМР растворов кислот **1**, **2**, **3** в CDCl_3 при комнатной температуре в диапазоне концентраций от $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л до примерно 3 моль/л, что соответствует чистой кислоте.

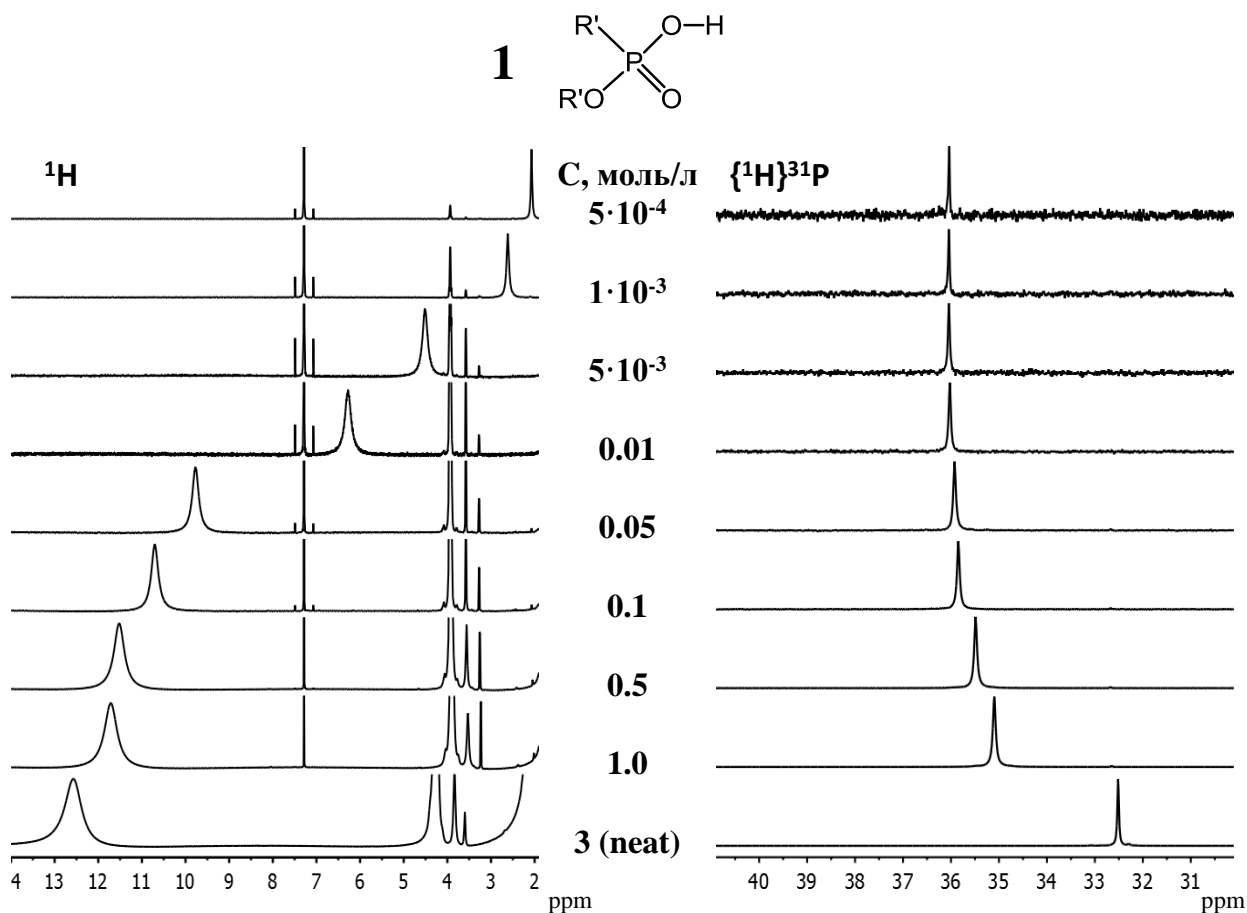


Рис. 2. Низкопольные части ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектров ЯМР образцов, содержащих раствор кислоты $(\text{R}'\text{O}(\text{R}')\text{POOH})$ (**1**) в CDCl_3 при 298 К. Концентрации образцов C указаны в средней части рисунка.

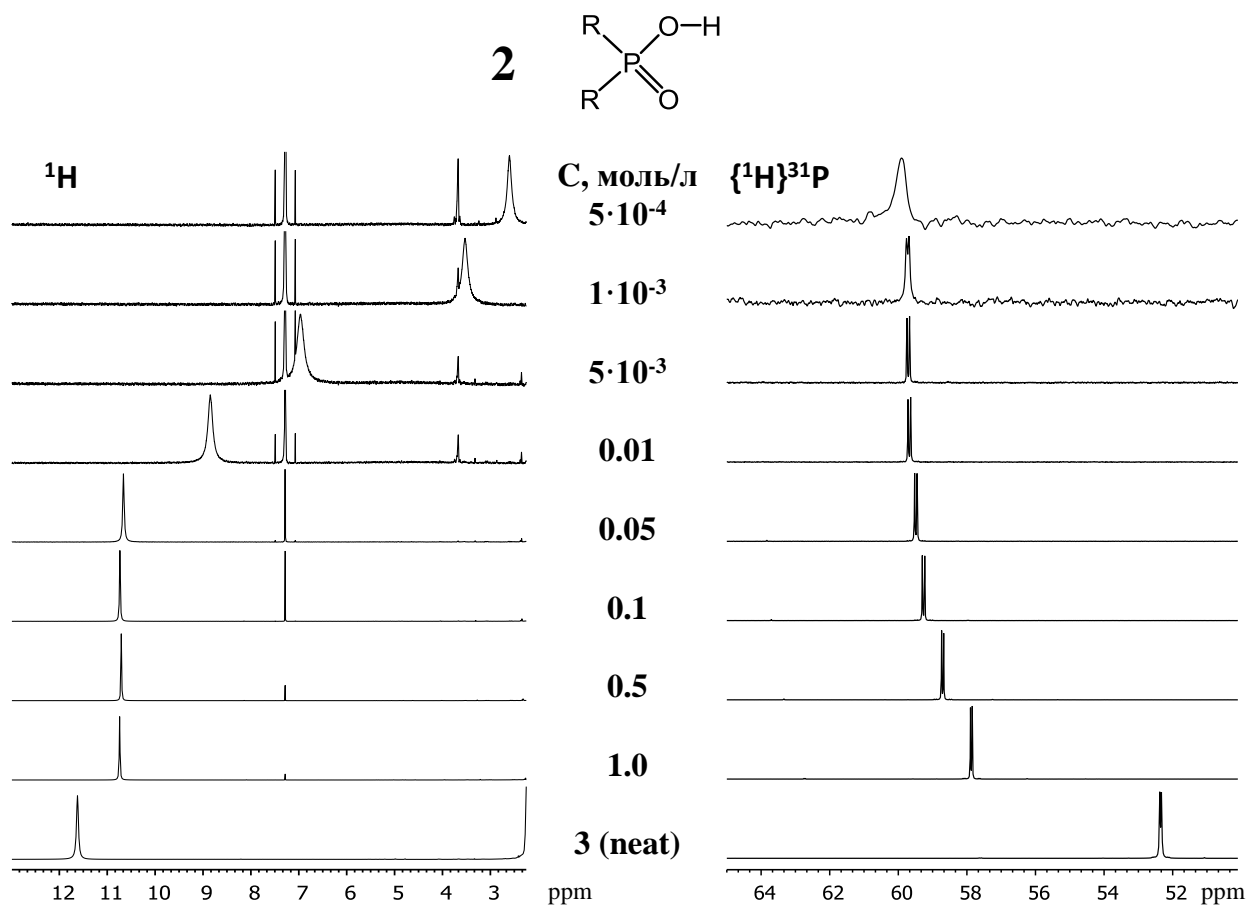


Рис. 3. Низкопольные части ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектров ЯМР образцов, содержащих раствор кислоты R_2POOH (**2**) в CDCl_3 при 298 К. Концентрации образцов C указаны в средней части рисунка.

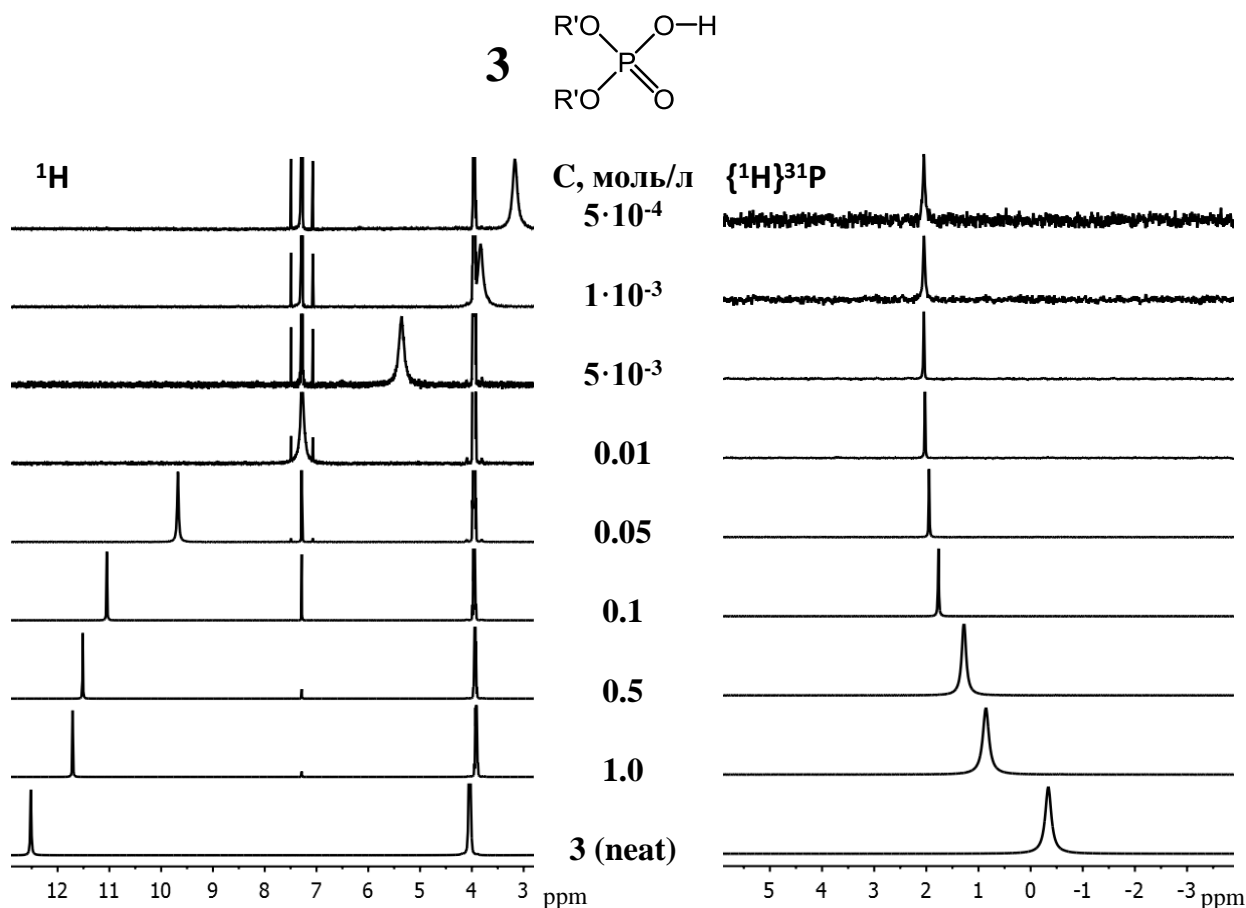


Рис. 4. Низкопольные части ^1H и $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ спектров ЯМР образцов, содержащих раствор кислоты $(\text{RO})_2\text{POOH}$ (**3**) в CDCl_3 при 298 К. Концентрации образцов C указаны в средней части рисунка.

Из рисунков 2, 3 и 4 видно, что для всех трех кислот при увеличении концентрации химический сдвиг сигнала ОН протонов смещается на несколько миллионных долей в слабое поле (примерно до 12 м.д.), что свидетельствует о самоассоциации молекул кислоты в растворе. Для нахождения константы самоассоциации была использована модель равновесия между мономерами и циклическими димерами [31].

В предположении равновесия мономер - циклический димер общая концентрация C зависит от концентрации мономеров C_m и концентрации димеров C_d по формуле (9).

$$C = C_m + 2C_d \quad (9)$$

Константа равновесия в данном предположении находилась по формуле (10).

$$K = \frac{[Cd]}{[Cm]^2} \quad (10)$$

В условиях быстрого в шкале времен ЯМР химического обмена между мономерами и димерами наблюдаемый усредненный химический сдвиг фосфора δ_p находился по формуле (11)

$$\delta_p = x_m \cdot \delta_m + x_d \cdot \delta_d, \quad (11)$$

где δ_m и δ_d – химические сдвиги мономера и димера, соответственно, x_m и x_d – мольные доли мономера и димера, соответственно (формулы 12–13).

$$x_m = \frac{Cm}{Cm + 2Cd} \quad (12)$$

$$x_d = \frac{2Cd}{Cm + 2Cd} \quad (13)$$

Таким образом, δ_p – функция от независимой переменной C и трех параметров δ_m , δ_d и K . В предположении, что при низкой концентрации асимптотическое значение химического сдвига фосфора соответствует мономеру, величина δ_m была взята напрямую из экспериментальных спектров. Остальные два параметра δ_d и K рассчитывались по методу наименьших квадратов в ходе фиттинга функции δ_p к экспериментальным концентрационным зависимостям (Рис.8). Полученные значения δ_d , δ_m и K представлены в Табл 2.1

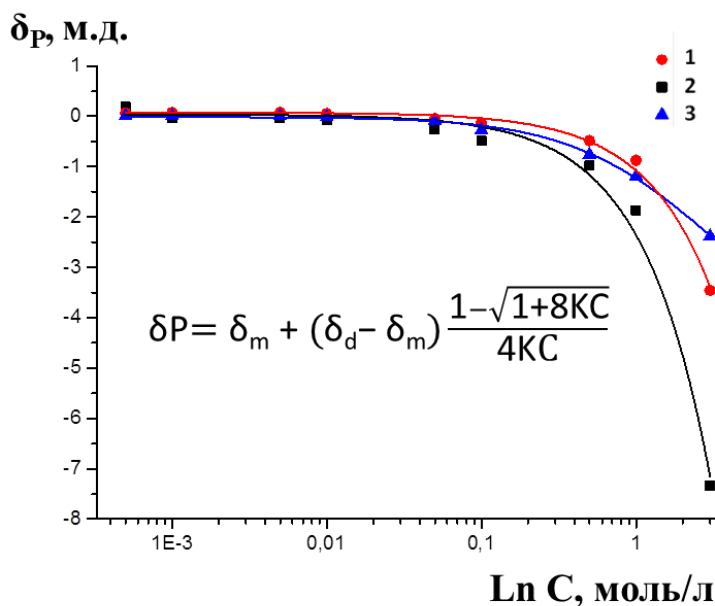


Рис. 8. Концентрационные зависимости химического сдвига фосфора для растворов кислот **1**, **2** и **3** в CDCl_3 при комнатной температуре (см. спектры на рисунках 2,3,4). Сплошные кривые – фиттинг функции δ_p к экспериментальным точкам. Спектры перекалиброваны так, чтобы при низкой концентрации химический сдвиг фосфора был равен нулю.

Кислота	K	δ_d	δ_m
1	$9.8 \cdot 10^{-5}$	-5858.04	36.04
2	$6.9 \cdot 10^{-5}$	-17302.29	59.71
3	0.131	-4.89	2.03

Табл. 2.1. Значения δ_d , δ_m и K полученные в результате фиттинга экспериментальных концентрационных зависимостей.

Из таблицы видно, что значения δ_d , и K для кислот **1** и **2** нереалистичны: $\delta_d \rightarrow -\infty$ и $K \rightarrow 0$ (тем самым для кислоты **3** результат вызывает мало доверия). По всей видимости, простая модель равновесия мономер-циклический димер не учитывает всех особенностей самоассоциации молекул в растворе.

Список литературы

- [1] G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond. Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, **2009**
- [2] O. Klein, F. Aguilar-Parrilla, J. Lopez, N. Jagerovic, J. Elguero, H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11718–11732
- [3] H. Limbach, W. Seiffert, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, **1974**, 78, 532–537
- [4] H. Limbach, W. Seiffert, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, **1974**, 78, 641–647
- [5] J. Lopez, F. Maennle, I. Wawer, G. Buntkowsky, H. Limbach, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 4498–4513
- [6] V. Torres, J. Lopez, U. Langer, G. Buntkowsky, H. Vieth, J. Elguero, H. Limbach, *Z. Phys. Chem.*, **2007**, 226, 1125–1147
- [7] Q. Xue, A. Horsewill, M. Johnson, H. Trommsdorff, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 11107–11119
- [8] P. Tolstoy, P. Schah-Mohammedi, S. Smirnov, N. Golubev, G. Denisov, H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5621–5634
- [9] P. Tolstoy, S. Smirnov, I. Shenderovich, N. Golubev, G. Denisov, H. Limbach, *J. Mol. Struct.*, **2004**, 700, 19–27
- [10] R. Asfin, G. Denisov, K. Tokhadze, *J. Mol. Struct.*, **2002**, 608, 161–168
- [11] R. Asfin, G. Denisov, K. Tokhadze, *J. Mol. Struct.*, **2006**, 790, 11–17
- [12] Например, структуры MPHOSA01, AQOHOE, LOZYUU по данным CSD
- [13] Например, структуры DTBUPA01, DUBLIW, DENHIO по данным CSD
- [14] C. Detering, P. Tolstoy, N. Golubev, G. Denisov, H. Limbach, *Dokl. Phys. Chem.*, **2001**, 379(1), 191–193
- [15] O. Kühl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*, Springer, **2008**
- [16] L. Quinn, J. Verkade (eds), *Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis*. Wiley, **1994**
- [17] W. Metcalf, W. van der Donk, *Annu. Rev. Biochem.*, **2009**, 78, 65–94

-
- [18] M. Collinsova, J. Jiracek, *Current Medicinal Chemistry*, **2000**, 7, 629-647
- [19] Gaussian 09, Revision E.01, M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. Hratchian, A. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, Jr., J. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. Heyd, E. Brothers, K. Kudin, V. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. Burant, S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. Millam, M. Klene, J. Knox, J. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. Stratmann, O. Yazyev, A. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, R. Martin, K. Morokuma, V. Zakrzewski, G. Voth, P. Salvador, J. Dannenberg, S. Dapprich, A. Daniels, Ö. Farkas, J. Foresman, J. Ortiz, J. Cioslowski, D. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**
- [20] A. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648–5652
- [21] C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785–789
- [22] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, M. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 11623–11627
- [23] J. Ireta, J. Neugebauer, M. Scheffler, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 5692-5698
- [24] И.С.Гиба «Влияние водородной связи и перехода протона в комплексах фосфорноватистых кислот на химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{31}P », магистерская диссертация, СПбГУ, **2017**
- [25] В.В. Муллойрова, устное сообщение, СПбГУ, каф. ФОХ, **2017**
- [26] H. Limbach, P. Tolstoy, N. Perez-Hernandez, J. Guo, I. Shenderovich, G. Denisov, *Israel J. Chem.*, **2009**, 49, 199-216
- [27] О.П. Яблонский. *Ж. Физ. Хим.*, **1975**, 49(10), 2538–2541
- [28] V. Dohnal, M. Tkadlecová, *J. Phys. Chem.*, **2002**, 106(47), 12307–12310
- [29] R. Ishikawa, C. Kojima, A. Ono, M. Kainosho, *Magn. Res. Chem.*, **2001**, 39, S159–S165

-
- [30] Г.С. Денисов, С.Ф. Бурейко, С.Ю. Кучеров, П.М. Толстой, «Корреляционные соотношения между энергией и спектроскопическими параметрами комплексов с водородной связью $F \cdots HF$ », **2017**, Доклады РАН, статья принята к печати
- [31] Е.Ю.Тупикина, «Водородная связь и переход протона в комплексах с участием групп $ROOH$ и CN по данным спектроскопии ЯМР», магистерская диссертация, СПбГУ, **2015**